

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08F 214/18, 220/04, 220/22, 216/14, 216/04, 210/00, C08L 27/12, 101/00, 67/00, 69/00, 77/00, 81/04, C07C 57/52, 69/65, 33/42, 43 /178, C07D 303/08, 303/22</p>	A1	<p>(11) 国際公開番号 WO95/33782</p> <p>(43) 国際公開日 1995年12月14日 (14.12.95)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01103 (22) 国際出願日 1995年6月5日 (05.06.95)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平6/153020 1994年6月9日 (09.06.94) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 荒木孝之(ARAKI, Takayuki)(JP/JP) 清水哲男(SHIMIZU, Tetsuo)(JP/JP) 山外隆文(YAMATO, Takafumi)(JP/JP) 久米川昌浩(KUMEGAWA, Masahiro)(JP/JP) 山本喜久(YAMAMOTO, Yoshihisa)(JP/JP) 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, RU, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title : FLUOROOLEFIN, FLUOROPOLYMER, AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE POLYMER</p>		
<p>(54) 発明の名称 含フッ素オレフィン、含フッ素重合体、およびその重合体を用いた熱可塑性樹脂組成物</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>A function-containing fluoroolefin represented by the following general formula: $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{-R}^6\text{-(CH}_2\text{)}_k\text{-X}^2$ (wherein X² represents -CH₂OH, (a) or (b); R⁶ represents C₁-C₄₀ fluoroalkyl or -OR⁷; R⁷ represents C₁-C₄₀ fluoroalkylene or C₃-C₃₀ fluoroalkyl ether; and k represents an integer of 0 to 6); a function-containing fluoropolymer prepared from the above olefin and so well compatible with various heat-resistant thermoplastic resins as to form a homogeneous dispersion state; and a thermoplastic resin composition comprising the above fluoropolymer and a heat-resistant thermoplastic resin such as an aromatic polyester.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{CHCH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ <p>(a)</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ <p>(b)</p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> </div>		

(57) 要約



(式中、 X^2 は CH_2OH 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ または $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ 、

Rf^6 は炭素数1～40のフッ素置換された含フッ素アルキル基または $-\text{ORf}^7$ (Rf^7 は炭素数1～40のフッ素置換された含フッ素アルキレン基または炭素数3～50のフッ素置換された含フッ素エーテル基)、 k は0または1～6の整数]で示される含フッ素オレフィンであり、これを重合してえられる官能基含有含フッ素重合体と芳香族ポリエステルなどの耐熱性熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物であって、種々の耐熱性熱可塑性樹脂とよく親和し均一な分散状態を形成しうる官能基含有含フッ素重合体、その重合体をうるための官能基含有含フッ素オレフィンおよび該重合体と耐熱性熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	DE	ドイツ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バハマ	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GE	ジョージア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CC	ココス(ケルマディック)諸島	IT	イタリア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ(ブラザヴィル)	JP	日本	MW	マラウイ	US	米国
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CI	コートジボワール	KG	キルギス	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CM	カメルーン	KR	韓国	NL	オランダ		
CN	中国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ			RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

明 細 書

含フッ素オレフィン、含フッ素重合体、および その重合体を用いた熱可塑性樹脂組成物

技術分野

5 本発明は種々の耐熱性の熱可塑性樹脂とよく親和し均一な分散状態を形成しうる、新規な官能基含有含フッ素重合体に関する。

さらに、官能基含有含フッ素重合体の官能基を与えうる新規な官能基含有含フッ素オレフィンに関する。

10 またさらに、前記官能基含有含フッ素重合体と150℃以上の結晶融点またはガラス転位温度を有する熱可塑性樹脂からなる機械的特性と化学的特性が改善された熱可塑性樹脂組成物に関する。

背景技術

15 ポリアセタール、ポリアミド、芳香族ポリエステル、ポリアリレンサルファイド、ポリケトン類およびポリエーテルケトン類、ポリアミドイミド、ポリエーテルニトリルなど結晶性の耐熱性熱可塑性樹脂（これらは、150℃以上の結晶融点をもつ）は機械的特性にすぐれ、しかも成形性がよいため、自動車、産業機械、OA機器、電気・電子機器などの分野における機能性部品に用いられているが、耐薬品性、摺動性などにおいてより高度な市場要求があり、しかもこれらの樹脂は一般に脆性であるため特に耐衝撃性の向上が望まれている。また、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリアリレート、
25

(2)

ポリサルホンおよびポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミドなど非晶性の耐熱性熱可塑性樹脂（これらは150℃以上のガラス転移温度をもつ）は透明性、寸法安定性、耐衝撃性などを活かす用途に広く用いられているが、一般的に耐薬品性、耐溶剤性、成形性に問題がある。

一方、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）などのフッ素樹脂は耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐候性、摺動性、柔軟性、電気的性質などにすぐれ、自動車、産業機械、OA機器、電気・電子機器などの分野で広く用いられている。

しかし、結晶性の耐熱性熱可塑性樹脂に比べて機械的特性や荷重たわみ温度で示されるような物理的な耐熱性に劣るばあいが多く、また非晶性の耐熱性熱可塑性樹脂に比べて寸法安定性が劣るため使用範囲が限定されている。

前記の非フッ素系の耐熱性熱可塑性樹脂の欠点を含フッ素ポリマー（樹脂状とエラストマー状のものを含む）との複合で改質したり、逆に、主として樹脂状の含フッ素ポリマーを非フッ素系の耐熱性熱可塑性樹脂との複合で改質し、新規な材料をうる試みが盛んに行なわれている。

まず、混練り機で単純に熔融ブレンドする例として、たとえば特開昭57-202344号公報にはポリアリーレンサルファイドの特徴である耐熱性、耐薬品性などを損なわずに耐衝撃性、耐クラック性、熱衝撃強度を改善する目的

(3)

で市販の含フッ素エラストマーを添加することが開示されている。また、特開平1-165647号公報、特開平2-110156号公報では、P V D Fなどの含フッ素ポリマーの耐候性、耐薬品性、耐摩耗性、耐汚染性を損なわずに線膨脹係数を低減し、さらに機械的物性、成形加工性を改良する目的で、異方性溶融相を形成するポリマーすなわち液晶性ポリマー（芳香族ポリエステルなど）の添加が行なわれている。液晶性ポリマーとP T F Eのブレンドの例としては特公平4-5693号公報および特開昭63-230756号公報がある。特開昭50-7850号公報ではポリアミドの吸水性、吸湿性の改善にP V D Fのブレンドが効果的であることが開示されている。

さらに、ガラス繊維、ウォラストナイトなどの繊維状強化剤やタルク、ガラスビーズなどの無機充填材を配合して成形収縮率を低減した芳香族ポリサルホン組成物に、フッ素系重合体を配合することで金型からの離型性を改良した例が、特開昭60-23448号公報に記載されている。

また、種々の合成樹脂に対して、P T F E粉末を配合し、摺動特性を改良する試みは広く一般的に行なわれている。

しかし、含フッ素ポリマーは表面エネルギーが小さいため、一般に他材料との親和性が乏しいという問題がある。そのため、含フッ素ポリマーと他材料とを溶融ブレンドすると相分離を生じるが、その界面接着力は実質的にないに等しく、界面の剥離が起きやすいとともにブレンド中にも含フッ素ポリマーが他材料中で分散しにくく、凝集を起こして添加効果を十分に発揮することが困難であった。

(4)

こうした欠点である異種ポリマー同士の親和性を向上させるため、第3成分としていわゆる相溶化剤を添加することがしばしば行なわれている。特開昭62-218446号公報では、ポリアリーレンサルファイドの流動性を損なわずにその耐衝撃性を改良するため熱可塑性含フッ素エラストマーをブレンドした組成物が開示されており、該公報中で親和性改良のためフルオロ脂肪族基含有ポリマーを添加するとより効果的であることが述べられている。また特開平3-62853号公報ではポリアリーレンサルファイドと、P V D Fを含む熱可塑性樹脂をブレンドする際、エポキシ基を有するビニル重合体とメチルメタクリレート重合体またはアクリロニトリル／スチレン共重合体からなるグラフトポリマーを相溶化剤として添加する方法が開示されている。

また前記の特開平1-165647号公報の請求項2、特開平1-197551号公報および特開平1-263144号公報などではP V D Fと異方性溶融相形成性ポリマーのブレンドに対して、それぞれアクリルポリマー、ポリ酢酸ビニルおよびポリビニルメチルケトンの添加が単純ブレンドよりも効果的であることが述べられている。

特開昭64-11109号公報には、N-ビニルピロリドンまたはメチル(メタ)アクリレートとのいずれか一方と、エチレン系不飽和モノマーまたは重縮合モノマーまたはラクタムのいずれか一種とから構成されるブロックポリマーを、ポリアミドとP V D Fのブレンドに対する相溶化剤として用いる例が記載されている。

また特開平1-98650号公報および特開平1-110550号公報にはポリフェニレンエーテルとP V D Fのような含フッ

(5)

素ポリマーのブレンドに際し、ポリフェニレンエーテルとポリスチレン、P V D Fとアクリル系ポリマーが各々相溶性に優れることを利用してポリスチレンとアクリル系ポリマーからなる共重合体を相溶化剤として使用することが開示されている。

しかし、特開昭62-218446号公報での相溶化剤におけるフルオロ脂肪族基は炭素数が20以下の低重合度のものであるためか親和性改良の効果は不十分なものである。またその他の公報では実質的にすべて、P V D Fとアクリルポリマーのようなカルボニル基含有ポリマーとの親和性が優れることを利用して合成された非フッ素系相溶化剤を用いる例であり、含フッ素ポリマーはP V D Fに限定される。またこのような相溶化剤を用いた親和性改良方法では、相溶化剤自身の耐薬品性や耐熱性が主成分のポリマーよりも劣るため、成形品の物性が低下するという問題がある。

また、いわゆる動的加硫によって含フッ素ポリマーと熱可塑性樹脂からなる組成物の分散性を改良する試みもある。特開平3-185042号公報では、橋かけ可能な含フッ素エラストマーと150℃以上の結晶融点またはガラス転移温度を有する熱可塑性ポリマーのブレンドに際して、熔融ブレンド中に含フッ素エラストマーの加硫を行なうことによって、含フッ素エラストマーの分散性が向上し熱可塑性エラストマーがえられることが開示されている。

特開平3-172352号公報でも、ポリフェニレンサルファイドの含フッ素エラストマーによる耐衝撃性の改良に動的加硫法を利用し、フッ素ゴムの微分散を達成している。

しかしこれらの動的加硫法では、含フッ素エラストマー

(6)

の加硫が他材料との熔融ブレンド中で行なわれ、通常の加硫手法で使用する加硫剤その他の添加剤に基づく不純物が組成物中に残り、成形品の耐薬品性などの性質が低下するという問題がある。

- 5 またとくに、熱可塑性樹脂と含フッ素エラストマーからなる動的加硫組成物は熱可塑性樹脂がマトリックスとなるため、たとえば組成物の耐薬品性などは熱可塑性樹脂の特性に支配されやすく、含フッ素エラストマーの添加による効果は不十分である。
- 10 一方、反応性官能基含有含フッ素ポリマーを利用した組成物の報告もある。特開昭63-105062号、特開昭63-254155号、特開昭63-264672号各公報には、末端に官能基を導入したフルオロポリエーテルや、官能基および炭素数2～
- 15 20のポリフルオロアルキル基を含有したポリマー、官能基含有含フッ素エラストマーなどとマトリックスポリマーとのブレンド例がある。しかし、これらはいずれも2種類の官能基含有ポリマーがマトリックスポリマー中に分散しながら相互に反応して網目構造を形成し、該網目構造とマトリックスポリマーとを物理的に結合させる仕組みであり、マトリックスポリマーとの化学的な親和性や
- 20 反応性を直接利用するものではない。

- したがって、必ず相互に反応する2種以上の官能基の組み合わせが必要であり、かつそれらが網目構造を形成する条件を整えなければならない。またフルオロポリエー
- 25 テルは通常、オイル状物質としてえられ、高価でもあり、しかも添加効果はマトリックスポリマーの潤滑性改良といった限定されたものでしかない。さらにポリフルオロアルキル基を含有したポリマーもポリマーと規定しがた

(7)

い低分子量のものが例示されているにすぎない。

また、ビニル、アリル、アクリレート、アルコキシシラン、アミド、スルホン酸塩、ピリジン、カルボン酸塩のような置換基を導入した改質フルオロ炭化水素ポリマーについて特開平5-112612号公報に記載があり、それら置換基の中でとくにアミド基のものをさらにアミノ基へ、またカルボン酸エステルのもをカルボキシル基へ誘導し、芳香族ポリアミドや芳香族ポリエステルにグラフトできることが記載されている。また、そのグラフト物が市販のエンジニアリングポリマーとのブレンド用に使用され、表面特性や耐候性、耐摩擦性、吸水性が改良されることが述べられている。

しかしこの改質ポリマーの置換基はビニリデン系重合体の脱HF反応を行なったのちビニリデン系重合体に形成された二重結合に反応性の高い求核性原子Y（アミノ基、オキシ基、チオ基）と前記改質性置換基Zを結合セグメントRを介して合わせもつY-R-Zを高分子反応によってえている。

つまり高分子反応であるため官能基を均一に導入しにくく、そのため官能基濃度に組成分布を生じ熱可塑性樹脂とのブレンド時に分散性、親和性に十分な効果をえにくい。

また、改質置換基導入時やアミドやカルボン酸エステルの加水分解時に反応試薬が残存し、耐熱性や耐薬品性を低下させる。また、改質試薬の結合セグメントがハイドロカーボン系であるためえられたポリマー自身の耐熱性がその部分で弱くなり、耐熱性熱可塑性樹脂と高温で混練時分解し、えられたブレンド物の物性を低下させる。

(8)

また、ビニリデン系重合体の脱HF反応物は着色が著しく、成形品の外観を著しく損なう。またこの方法では、含フッ素ポリマーはフッ化ビニリデン系重合体に限られ、またヒドロキシ基、グリシジル基の導入は困難であり、
5 芳香族ポリエステル類やポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイドとのブレンドには、十分な分散性向上の効果はえられない。またここには、耐熱性熱可塑性樹脂とのブレンド組成物の具体例およびブレンド時の物性の詳しい記述がない。

10 特開昭63-81159号公報の熱可塑性エラストマー組成物において、ポリエーテルエステルアミドとフッ素ゴムとのブレンドの際、フッ素ゴムをカルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基のどれかで変性することによって機械的性質が改良されることが記載されている。

15 しかしここで示されている官能基含有フッ素ゴムは、フッ素モノマーと官能基を含むアクリル系のモノマーとの共重合によるものであって官能基を導入することによって耐熱性や耐薬品性を低下させ、耐熱性熱可塑性樹脂とのブレンドでは成形品の物性を低下させる。官能基含
20 有アクリルモノマーは、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンを代表とするフッ素モノマーと共重合性がわるく、ポリマー分子ごとに均一な官能基濃度をえにくく組成分布を生じ、熱可塑性樹脂とのブレンド時に分散性、親和性に十分な効果をえにくい。また、一般的にポ
25 リエーテルエステルアミドは、ポリアミド樹脂に比べて耐薬品性が低いものである。

以上のように、含フッ素ポリマーと熱可塑性樹脂をブレンドする際、含フッ素ポリマーは一般に親和性が乏し

(9)

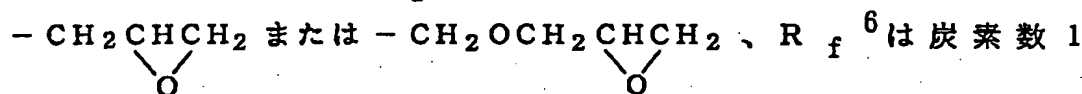
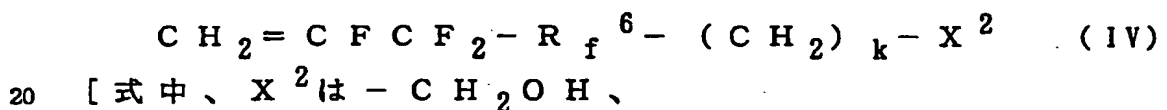
いために特性の安定したブレンドをうることは困難であり、それを用いた成形物の物性を低下させる。また親和性改良のために種々の添加剤の検討やフッ素樹脂の改質や変性が試みられているが、組成物の耐熱性や耐薬品性
 5 などを低下させないような含フッ素ポリマーおよび含フッ素ポリマーと熱可塑性樹脂の組成物はえられていない。

本発明の目的は、種々の耐熱性の熱可塑性樹脂とよく親和し均一な分散状態を形成しうる新規な官能基含有含フッ素重合体およびその含フッ素重合体をうるための新規な官能基含有含フッ素オレフィンを提供するものである。
 10

さらに加えて、該官能基含有含フッ素重合体と種々の耐熱性の熱可塑性樹脂とのブレンドにより界面の親和性が改善され、優れた機械的特性、成形性、耐熱性、耐薬品性を成形品に与える熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。
 15

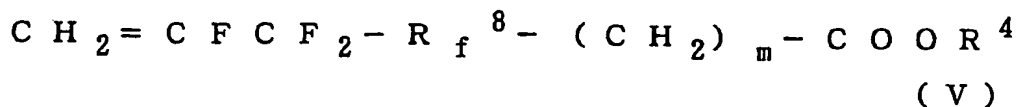
発明の開示

本発明の官能基含有含フッ素オレフィンは、一般式 (IV) :



～40のフッ素置換されたアルキレン基または $-\text{OR}_f^7-$
 (R_f^7 は炭素数 1～40のフッ素置換された含フッ素アル
 キレン基または炭素数 3～50のフッ素置換された含フッ
 25 素エーテル基)、 k は 0 または 1～6 の整数である]、
 または一般式 (V) :

(10)

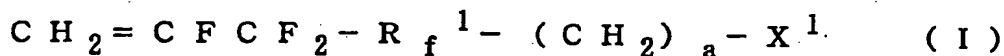


[式中、 R^4 はH、炭素数1～6のアルキル基、Na、K、Liまたは NH_4 、 R_f^8 は炭素数3～40のフッ素置換されたアルキレン基または $-\text{OR}_f^9$ (R_f^9 は炭素数2～40のフッ素置換されたアルキレン基または炭素数3～50のフッ素置換されたエーテル基)、 m は0または1～6の整数である]で示されるものである。

本発明の官能基含有フッ素重合体は、

下記(A)および(B)の共重合体であって、(A)が0.01～80モル%、(B)が20～99.99モル%含有され、数平均分子量が2000～20,000,000であることを特徴とするものである。

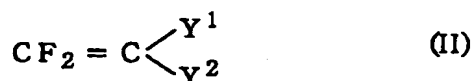
(A)が一般式(I)：



[式中、 X^1 は $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOR}^1$ (ここで R^1 はH、炭素数1～6のアルキル基、Na、K、Liまたは NH_4)、 $-\text{CH}_2\underset{\text{O}}{\text{CHCH}_2}$ または $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\text{CHCH}_2}$ 、

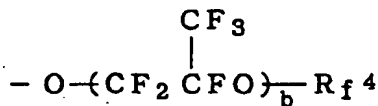
R_f^1 は炭素数1～40のフッ素置換されたアルキレン基または $-\text{OR}_f^2$ (R_f^2 は炭素数1～40のフッ素置換されたアルキレン基または炭素数3～50のフッ素置換されたエーテル基)、 a は0または1～6の整数である]で示される1種または2種以上の単量体であり、

(B)が一般式(II)：

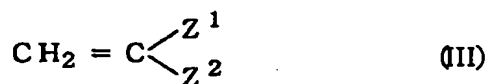


(11)

[式中、 Y^1 はF、Cl、Hまたは CF_3 、 Y^2 はF、Cl、H、 R_f^3 (R_f^3 は炭素数1～10のパーフルオロアルキル基) または



(bは0または1～5の整数、 R_f^4 は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基)] で示される単量体
および一般式 (III) :



[式中、 Z^1 はF、H、炭素数1～6までのアルキル基または炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、 Z^2 はH、
10 Cl、炭素数1～6のアルキル基または $-(CF_2)_d-Z^3$ (dは1～10の整数、 Z^3 はFまたはH)] で示される単量体

よりなる群から選ばれる1種または2種以上の単量体である。

15 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、

(D) 官能基含有含フッ素ポリマーとして前記官能基含有含フッ素重合体から選ばれる少なくとも1種0.1～99重量%と (E) 150℃以上の結晶融点またはガラス転位温度を有する耐熱性可塑性樹脂1～99.9重量%からなるもの
20 である。

以下、順に説明する。

本発明の第1の発明である官能基含有含フッ素オレフィン
は、含フッ素重合体にヒドロキシ基、グリシジル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基を与えること
25 できる新規なる官能基含有含フッ素オレフィンに関する。

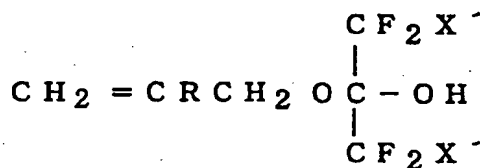
(12)

重合体に同様な官能基を与える共単量体として最も一般的なのは、ヒドロキシ基、グリシジル基およびカルボキシ基をもつ（メタ）アクリレート系または（メタ）アクリル酸系の化合物やヒドロキシアルキルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテルで代表されるビニルエーテル類が知られているが、これらハイドロカーボン系の官能基含有不飽和化合物ではフルオロオレフィン類（テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレンなどに代表されるオレフィン）との共重合性が不十分であつたり、共重合が可能であってもえられた共重合体の耐熱性、耐薬品性を著しく低下させる欠点をもつ。

一方、官能基含有含フッ素オレフィンとしては、特開昭63-54409号公報において、 $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_\alpha$
 $-(\text{CH}_2)_\beta-\text{X}$ (Xは $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$)

または $-COOH$) で示される化合物についての報告があるが、フルオロオレフィン類との共重合性が不充分であり、重合速度を低下させたり、また所定の組成を有する共重合体をうるためには多量の仕込みを必要とする。

20 特開昭50-143888号公報には



(R は H または メチル、X' は F または Cl) といった
ヘミアセタール化合物、特公表平 5-503104 号公報には $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}_f - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ (R_f はフッ素置換された

(13)

2 価の有機基、Yは CH_2OH 、 COOH 、他) といった部分フッ素置換化合物が記載されているが、これらをモノマーを用いた重合体においては、ポリマー主鎖中に

H
|
-C-

5 耐熱性が低下し、特に高温で劣化しやすい欠点をもつ。また前記ヘミアセタール化合物はフッ素モノマーとの共重合性がわるく、特に高分子量化することが困難である。

特開昭58-85832号公報および特公表平5-503935号公報にはパーフルオロビニルエーテル基をもつヒドロキシ含有含フッ素オレフィン類の記載があり、また、USP4,209,635には、パーフルオロビニルエーテル基をもつカルボン酸エステル基含有含フッ素オレフィン類の記載がある。これらの含フッ素オレフィン中の $\text{CF}_2=\text{CFO}-$ 基はアルカリ性媒体に対して弱く、特にパーフルオロビニルエーテル基をもつヒドロキシ基含有含フッ素オレフィンは、そのヒドロキシ基の酸性度($\text{PKa} \approx 5 \sim 6$)より低い酸性度(たとえば PKa が7以上)の環境では、ビニルエーテル自体の還元反応や、ホモ重合(含フッ素ポリエーテルが生成)、ビニルエーテル基の加水分解反応が起こりやすい。そのため、たとえば他のエチレン性不飽和化合物との水系媒体中の共重合の際、弱アルカリ～アルカリ性の条件では重合速度が低下したり、ビニルエーテルの共重合体への導入量が低下したりするため、重合条件を広く選ぶことができない。また、これら官能基をもつ

25 パーフルオロビニルエーテル化合物は合成経路が複雑なため高価であり、工業的に生産するばあい経済的に不利である。

(14)

本発明の目的は前記欠点を解消し、含フッ素重合体に官能基を与えることができる新規な官能基含有含フッ素オレフィンを提供するものである。より詳しくは、

① エチレン性不飽和化合物、とくに含フッ素エチレン性不飽和化合物と良好な共重合反応性をもち反応速度を著しく低下させない、

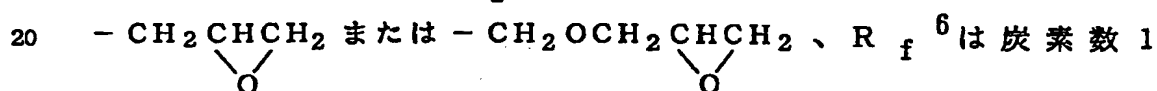
② 含フッ素エチレン性不飽和化合物との共重合によってえられる共重合体の熱安定性、化学的安定性を低下させない、

③ 本発明の官能基含有含フッ素オレフィン自体をうるための合成法が比較的容易で工業的に可能であるといった特徴をもち、含フッ素重合体に反応性の高い官能基を導入することができる新規な含フッ素オレフィンを提供することができる。

本発明の官能基含有含フッ素オレフィンの第1は、官能基としてヒドロキシ基またはグリシジル基を有する一般式 (IV) :



[式中、 X^2 は $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、



～40のフッ素置換されたアルキレン基または $-\text{OR}_f^7-$ (R_f^7 は炭素数1～40のフッ素置換されたアルキレン基または炭素数3～50のフッ素置換されたエーテル基)、 k は0または1～6の整数である]で示される含フッ素

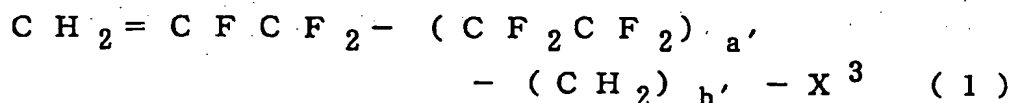
オレフィンである。

一般式 (IV) の含フッ素オレフィンにおいて R_f^6 の構造は、1つは、炭素数1～40のフッ素置換されたアルキ

(15)

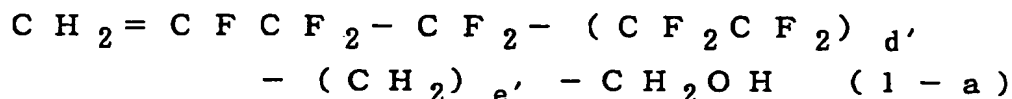
レン基であり、直鎖状、分岐状またはその混合物も含まれる。

その中で好ましい代表例は、式 (1) :



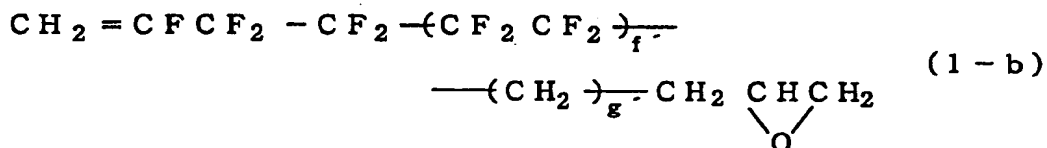
- 5 [式中、 X^3 は前記 X^2 と b' は前記 k と同じ、 a' は0または1~10の整数]で示される含フッ素オレフィンである。

さらに好ましい代表例は式 (1-a) :



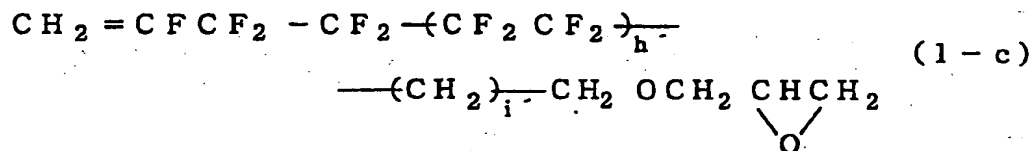
- 10 (式中、 d' は0または1~10の整数、 e' は1~5の整数)、

式 (1-b) :



- (式中、 f' は0または1~10の整数、 g' は0または
15 1~6の整数)、

式 (1-c) :



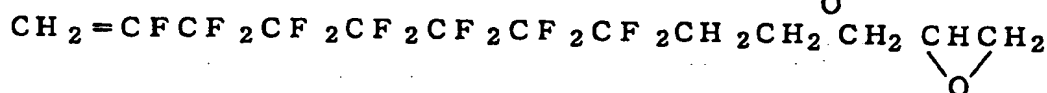
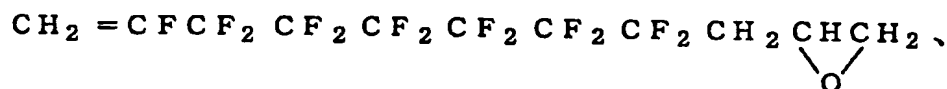
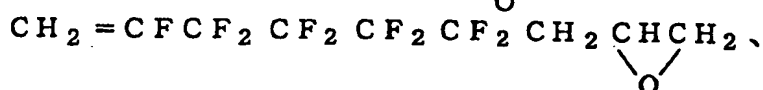
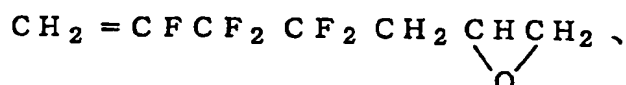
(式中、 h' は0または1~10の整数、 i' は1~5の整数)

- 25 で表わされる含フッ素オレフィンである。

(16)

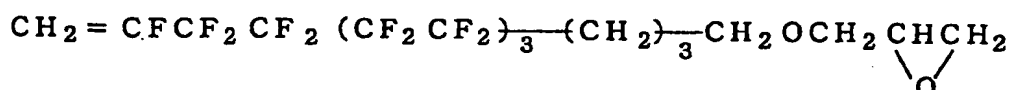
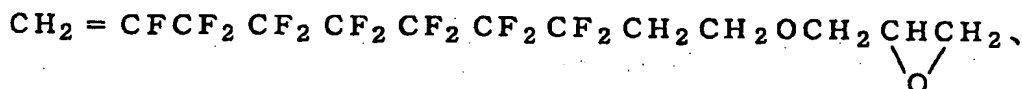
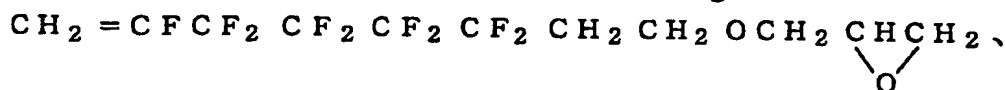
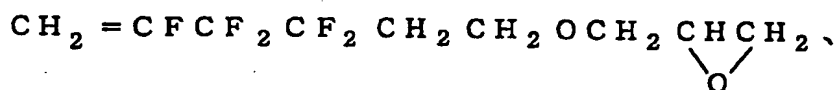
式(1-a)で示される含フッ素オレフィンの好ましい具体例は $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、
 5 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{OH}$ などがあげられる。

式(1-b)で示される含フッ素オレフィンの好ましい具体例は



10 などがあげられる。

式(1-c)で示される含フッ素オレフィンの好ましい具体例は

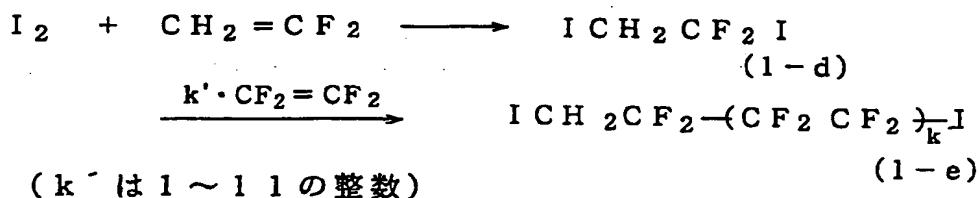


などがあげられる。

式(1)の含フッ素オレフィンの合成方法は種々考え

(17)

られるが、たとえばつぎのように合成することができる。
まず始めに、



ヨウ素をフッ化ビニリデンに付加反応させたのちラジカル開始剤の存在下テトラフルオロエチレンをテロメリ反応させることにより (1-e) をうることができる。

フッ化ビニリデンにヨウ素を付加した化合物式 (1-d) とテトラフルオロエチレンの反応は、過酸化物やアゾ化合物などのラジカル開始剤の存在下、反応温度は室温から 200°C、好ましくは 40 ~ 100°C で、テトラフルオロエチレンを常圧でバブリングまたは 15 kgf/cm² G 以下の加圧下、好ましくは常圧または 5 kgf/cm² G 以下の加圧状態を保ちながら反応を行なうことにより (1-e) をうるることができる。

過酸化物としては、*t*-ブチルパーオキシ-*i*-ブチレート、*t*-ブチルパーオキシ-(2-エチルヘキサノエート)、*i*-ブチリルパーオキサイド、ジ-*i*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネートなど、アゾ化合物としてはアゾビスイソブチロニトリルなどが例示できる。溶媒は使用しないか、たとえば R-113、R-114、R-141b、R-115 などのフロン系溶媒；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレンなどの塩素系溶媒；ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエンな

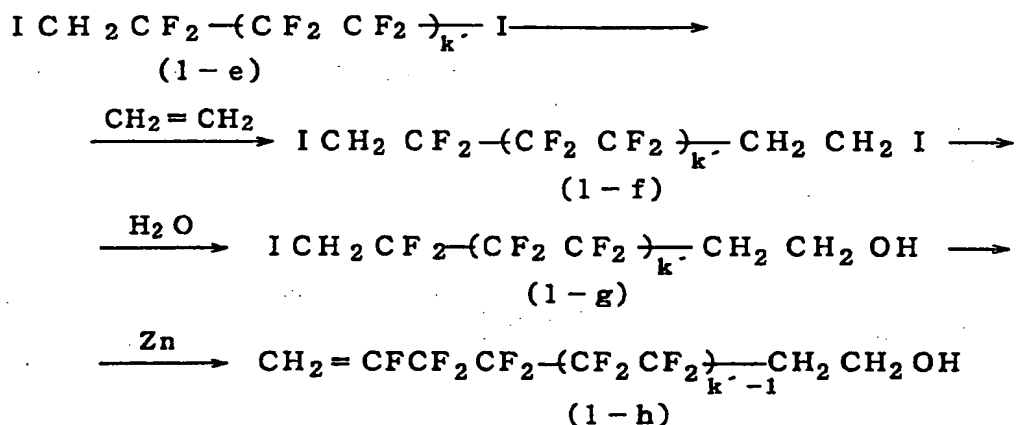
THIS PAGE BLANK (USPTO)

(18)

どの芳香族系溶媒などが採用でき、特にフロン系溶媒が好ましい。

えられた式 (1-e) の化合物を出発原料とし、ヒドロキシ基をもつ式 (1-a)、グリシジル基をもつ式 (1-b)、グリシジルエーテル基をもつ式 (1-c) の化合物をそれぞれ合成できる。

ヒドロキシ基をもつ式 (1-a) の含フッ素オレフィン、たとえばつぎのように合成できる。



つまり式 (1-e) の化合物にラジカル開始剤の存在下エチレンを反応させ (1-f) をえ、ついでエチレンを導入した側のヨウ素と水を反応させ -OH 基に転化させた後、Zn などの金属を用いて脱 I F 反応することによりヒドロキシ含有含フッ素オレフィンをうるることができる。

(1-e) とエチレンとの反応は、過酸化物、アゾ化合物などのラジカル開始剤の存在下あるいは紫外線照射により、通常は 20~200℃、このましくは 50~100℃、エチレンを常圧~50kgf/cm²G、好ましくは常圧または 10kgf/cm²G 以下の圧力を保ちながら反応させることにより式

(19)

(1 - f) の化合物をうることができる。

上記過酸化物としては、t-ブチルパーオキシ-i-ブチレート、t-ブチルパーオキシ-(2-エチルヘキサノエート)、i-ブチルパーオキサイド、ジ-i-
5 プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートなど、アゾ化合物としてはアゾビスイソブチロニトリルなどが例示できる。溶媒は、テトラフルオロエチレンのテロメリ化反応と同様のものが好ましい。

10 えられたエチレン付加物式(1 - f)のエチレン導入側のヨウ素原子のヒドロキシル化反応は、種々の方法がとれる。たとえばクロルスルホン酸および水を順に反応させる方法、または特公昭52-8807号公報に示されているDMF中で H_2O を作用させる方法、特公平2-28585号公
15 報に示されているジメチルスルホキシド中で H_2O を作用させる方法などが利用できる。

さらに極性溶媒中、亜鉛などの脱ハロゲン化剤を用いて化合物(1 - g)を脱IF反応により目的のヒドロキシ基含有含フッ素オレフィン化合物(1 - h)をうるこ
20 とができる。

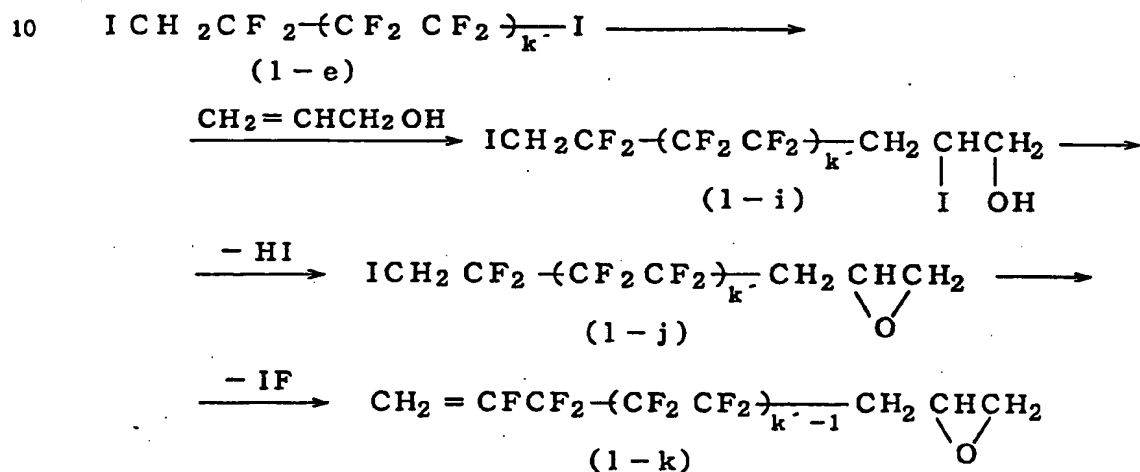
この反応における溶媒は、たとえばモノグリム、ジグリム、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒、アセトン、MEKなどのケトン系溶媒、水、DMFなどが好ましく利用さ
25 れ、メタノール、ジグリムなどがさらに好ましい溶媒である。

脱IF反応には一般の脱ハロゲン剤が使用され、亜鉛の他にマグネシウム、スズ、銅、鉄、ナトリウム、マン

(20)

ガンなどがあげられるが反応速度の関係で亜鉛やマグネシウムが好ましい。反応温度は20～150℃、好ましくは40～80℃である。脱ハロゲン化剤の使用量は化合物(1-g)に対してモル比で1.0～5倍、好ましくは1.02～3倍である。反応方法は、溶媒に亜鉛末を添加して攪拌、分散したのち加温し、その状態で化合物(1-g)をゆっくり滴下し、反応を完了させるのが好ましい。

グリシジル基をもつ化合物(1-b)の含フッ素オレフィン进行を合成する方法は、たとえば、



すなわち、化合物(1-e)の化合物にラジカル開始剤の存在下アリアルアルコールを反応させ、化合物(1-i)をえたのち、塩基にて脱HIし、エポキシ環を形成する。ついでZnなどの金属を用いて脱IF反応させることにより、グリシジル基含有含フッ素オレフィンをうる事ができる。化合物(1-e)とアリアルアルコールとの反応は、テトラフルオロエチレンまたはエチレンとの反応で用いたのと同様な過酸化物、アゾ化合物などのラジカル開始剤の存在下、反応温度は20～200℃、好ましくは50

(21)

～150℃で反応させることによって達成することができる。

つぎに (1-i) を少し過剰の塩基と反応させることによって脱 HI し、エポキシ環を形成した化合物 (1-j) の化合物をうることができる。塩基は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどの水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-*t*-ブトキシドなどの金属アルコキシド、トリエチルアミン、ピリジンなどの第3級アミン類などが好ましく、生成したエポキシ環が開環するのを防ぐためにも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アルカリ金属炭酸塩、第3級アミン類がさらに好ましい。

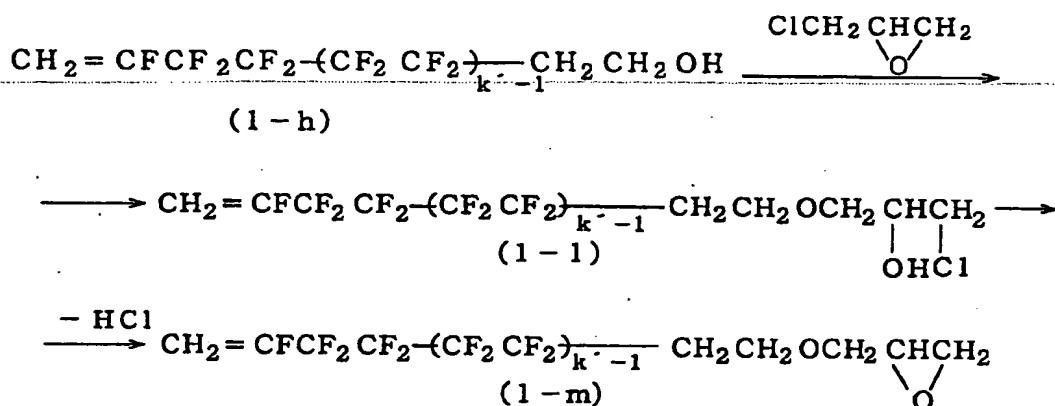
溶媒はなくても反応するが使用するばあいは、たとえば水、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグリム、ジグリムなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、トリエチルアミン、ピリジンなどの第3級アミン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが好ましいが、生成したエポキシ環が開環するのを防ぐためにも無溶媒または使用するばあいエーテル系、ケトン系、第3級アミン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどがさらに好ましい。

えられた化合物 (1-j) の脱 IF 反応は、化合物 (1-g) の脱 IF 反応と同様に、Zn などの金属を用いて行いうるが、溶媒としては水、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒は生成したエポキシ環が開環す

(22)

るのを防ぐためにも避けるべきである。

グリシジルエーテル基をもつ化合物 (1-c) の含フッ素オレフィンを合成する方法は種々考えられるが、ヒドロキシ基をもつ含フッ素オレフィン (1-h) とエピクロロヒドリンの反応によりうることができる。



たとえば、 $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ や SnCl_4 などのルイス酸系酸性触媒が利用できるが $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ が好ましく、酸性触媒を化合物 (1-h) とエピクロロヒドリンに作用させ、化合物 (1-l) を生成させ、塩基により脱 HCl 反応により、化合物 (1-m) をうるることができる。

反応温度は、 $-10^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。溶媒は、用いなくてもよいが、例えばモノグリ
ム、ジグリム、ジオキササン、テトラヒドロフランなどの
15 エーテル系溶媒、アセトン、MEKなどのケトン系溶
媒、ヘキササン、シクロヘキササンなどの炭化水素系溶媒、
クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素などの塩素
系溶媒、R-113、141b、115などのフロン系
20 溶媒などが好ましいが、エーテル系溶媒がさらに好まし

(23)

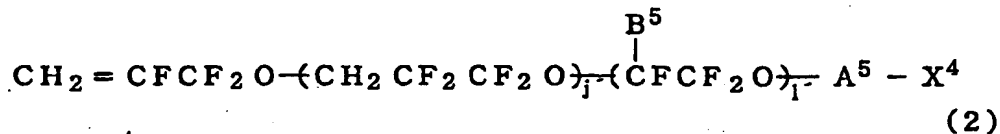
い。

化合物 (1-1) の脱 HCl 反応は、前述の化合物 (1-i) の塩基による脱 HI により化合物 (1-j) の化合物をうるのと同様な方法でうることができる。

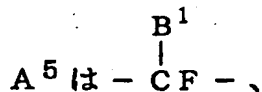
- 5 また化合物 (1-h) と当量以上のエピクロロヒドリンと塩基との反応においても化合物 (1-m) を合成できる。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウムなどが好ましい。反応温度は 20~200°C、好ましくは 50~150°C である。溶媒は、用いなく
10 てもよいが、例えばモノグリム、ジグリム、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、アセトン、MEK などのケトン系溶媒、ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素などの塩素系溶媒、R-113、141b、
15 115 などのフロン系溶媒などが好ましいが、無溶媒またはエーテル系溶媒がさらに好ましい。

- 一般式 (IV) の含フッ素オレフィンにおいて R_f^6 のもう一つの構造は、 $-OR_f^7$ で示されるエーテル基であり、 $-R_f^7$ は炭素数 1~40 のフッ素置換されたアルキレン基または炭素数 3~50 のフッ素置換されたエーテル基
20 であり、直鎖状、分岐状またはそれらの混合物も含まれる。

その中で好ましい代表例は、式 (2) :



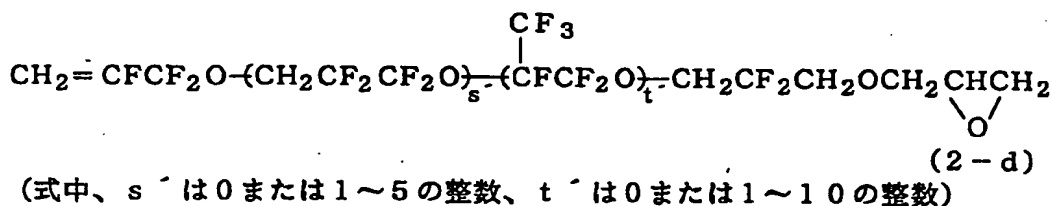
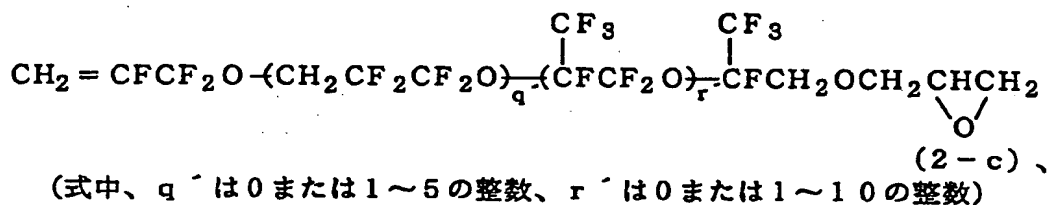
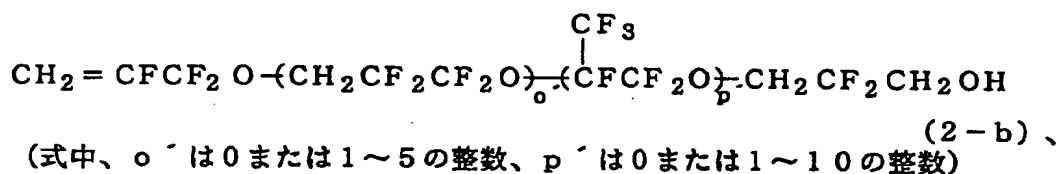
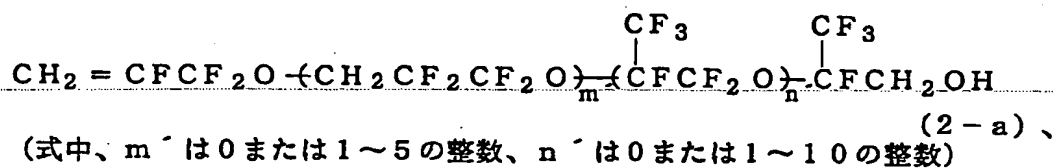
- 25 [式中、 X^4 は CH_2OH 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$ 、



(24)

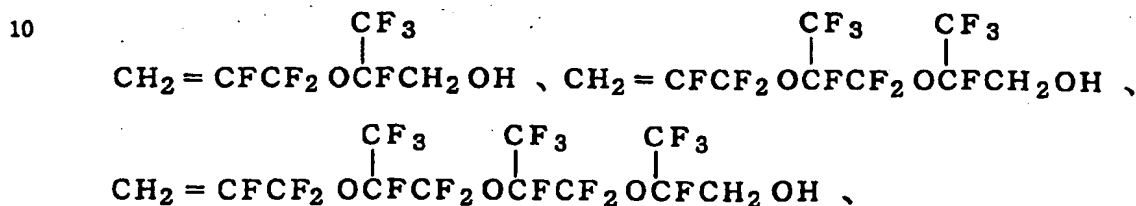
または $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 B_5 は CF_3 または F 、 j' は 0 または 1 ~ 5 の整数、 $1'$ は 0 または 1 ~ 10 の整数] で示される含フッ素オレフィンである。

さらに好ましい代表例は、化合物 (2-a)、(2-b)、(2-c) および (2-d) :

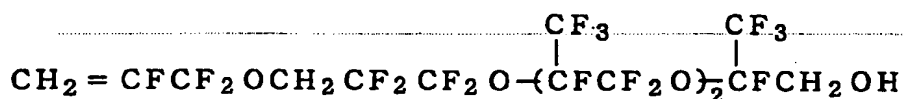
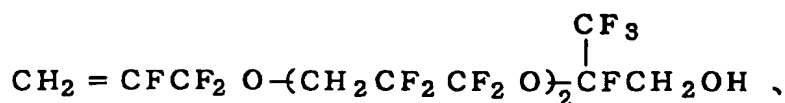


で示される含フッ素オレフィンである。

(2-a) で示される含フッ素オレフィンの好ましい具体例は、

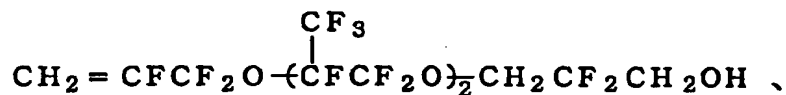
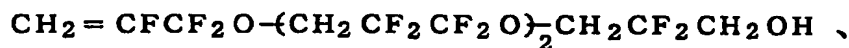
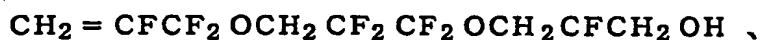
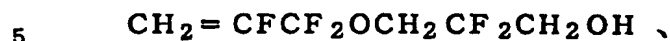


(25)



などがあげられる。

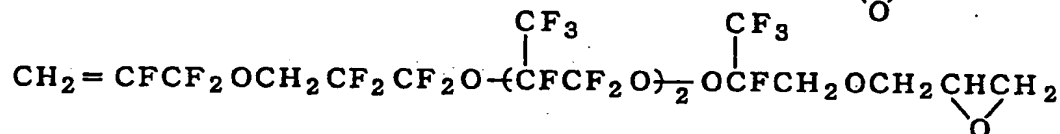
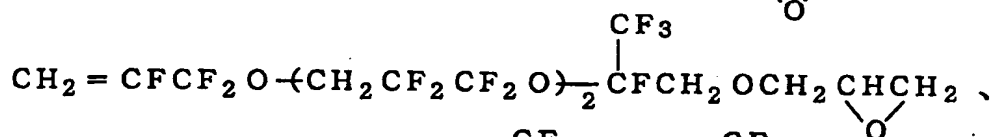
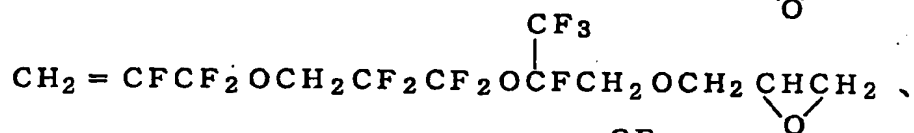
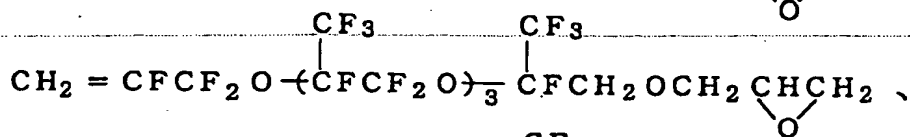
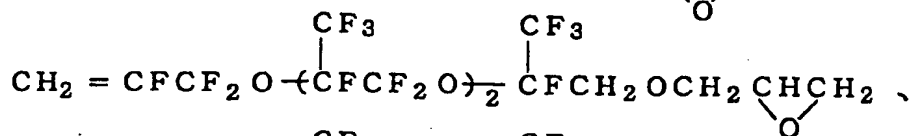
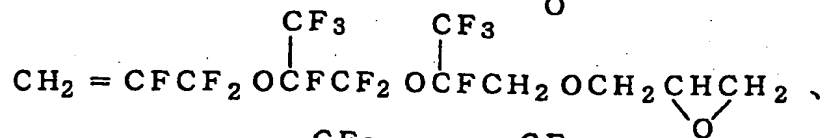
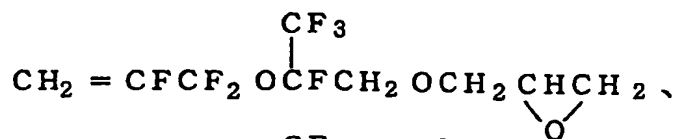
式(2-b)で示される含フッ素オレフィンの好ましい具体例は、



などがあげられる。

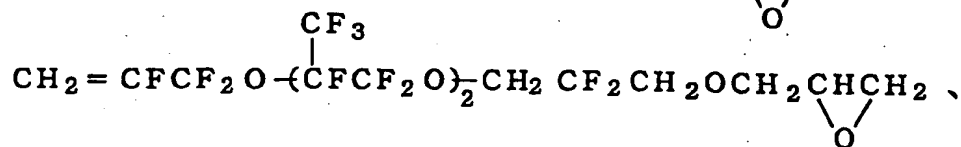
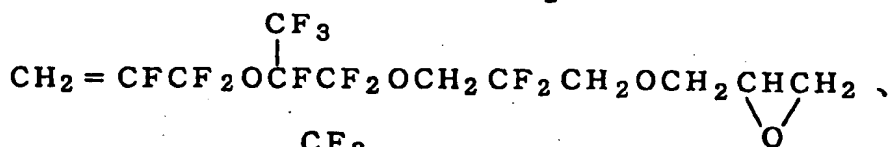
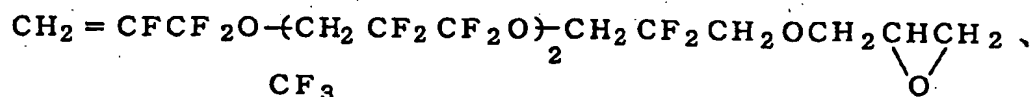
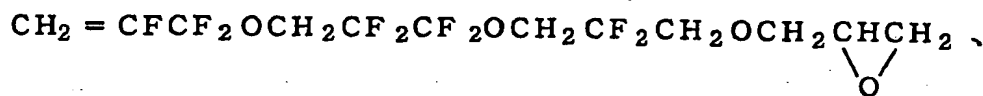
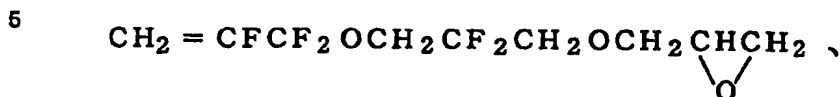
式(2-c)で示される含フッ素オレフィンの好ましい具体例は、

(26)

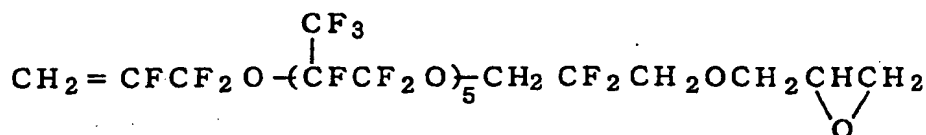


などがあげられる。

式(2-d)で示される含フッ素オレフィンの好ましい具体例は、

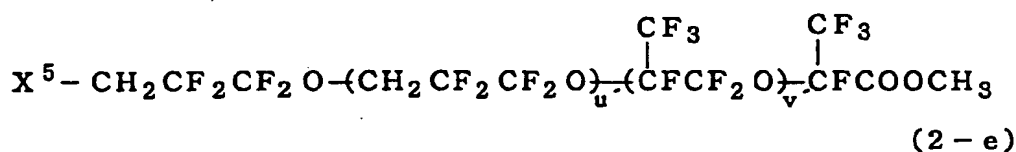


(27)



などがあげられる。

式(2)の含フッ素オレフィンの特開昭60-137928号公報および特開昭62-12734号公報に記載された方法により製造される対応する酸フルオライドまたはそれと低級アルコールとの反応によってえられる対応するカルボン酸エステルより誘導できるたとえば式(2-a)で示されるヒドロキシ基含有含フッ素オレフィンは式(2-e)：



10 [式中、 X^5 はBrまたはI、 u' は0または1～5の整数、 v' は0または1～10の整数]

式(2-e)で示される含フッ素エーテル化合物におけるメチルエステル基の還元剤による還元反応および、亜鉛などの金属による脱 X^5F 反応(X^5 はBrまたはI)よりあるいは、先に脱 X^5F 反応を行い二重結合を形成した後に、還元剤を作用させることによっても同様に合成できる。

式(2-e)の化合物の還元反応は、一般の還元剤、たとえば水素(酸化白金、パラジウム触媒などを使用)、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウムなどが使用できるが、水素化ホウ素ナトリウムがもっとも好ましい。エステルに対する水素化ホウ素のモル比は約0.3～1.2、好

(28)

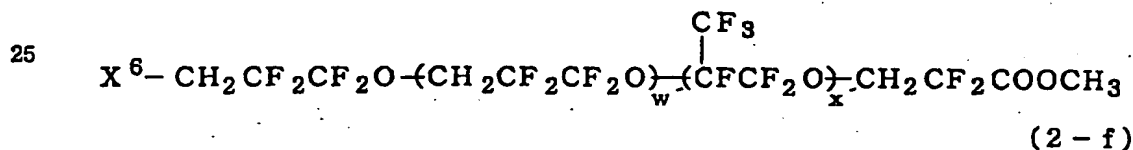
ましくは約0.4～0.8である。溶媒は、水、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒、エーテル、テトラヒドロフラン、モノグリム、ジグリム、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒などが好ましく、なかでもアルコール系溶媒が好ましく、エタノールがもっとも好ましい。

反応温度は、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ 、還元剤による X^5-CH_2- (X^5 はBrまたはI)の水素化反応や $\text{CH}_2=\text{CF}-$ 結合への反応による副生成物をより低減させる意味からも $-5^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ の範囲で反応させるのがさらに好ましい。 $\text{X}^5\text{CH}_2\text{CF}_2-$ の脱 X^5F (X^5 はBrまたはI)により二重結合を形成する反応は、前述のZnを用いたのと同様にして達成することができる。

式(2-c)で示されるグリシジル基含有含フッ素オレフィン是对应する式(2-a)のヒドロキシ基含有含フッ素オレフィンとエピクロロヒドリンとの反応により合成できる。その方法は、前述した式(1-h)の化合物より式(1-m)のグリシジル基含有含フッ素オレフィンを用いるのと同様な方法で合成できる。

式(2-b)で示されるヒドロキシ基含有含フッ素オレフィンも同様に対応するカルボン酸エステルより誘導できる。

式(2-f) :



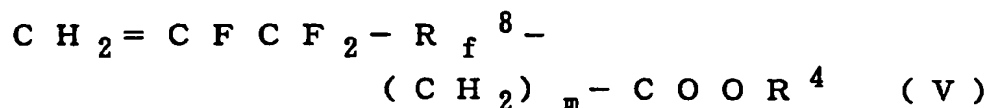
(29)

[式中、 X^6 はBrまたはI、 w' は0または1～5の整数、 x' は0または1～10の整数]

つまり、式(2-f)を用いる以外は式(2-e)の化合物より式(2-a)の含フッ素オレフィンを合成する
5 のと同様な方法で(2-b)を合成することができる。

また、式(2-d)で示されるグリシジル基含有含フッ素オレフィンも、(2-c)をうるのと同様に(2-b)とエピクロロヒドリンとの反応により合成することができる。

10 本発明の官能基含有含フッ素オレフィンの第2は、官能基としてカルボン酸またはカルボン酸誘導体を有する一般式(V)

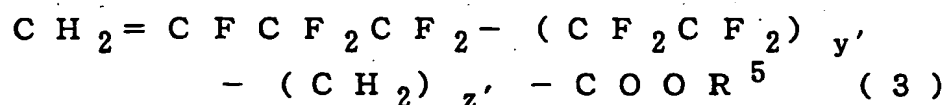


[式中、 R^4 はH、炭素数1～6のアルキル基、Na、K、
15 Liまたは NH_4 、 R_f^8 は炭素数3～40のフッ素置換されたアルキレン基または $-\text{OR}_f^9-$ (R_f^9 は炭素数2～40のフッ素置換されたアルキレン基または炭素数3～50のフッ素置換されたエーテル基)、 m は0または1～6の整数である]

20 で示される含フッ素オレフィンである。

一般式(V)の含フッ素オレフィンにおいて R_f^8 の構造は、1つは炭素数3～40のフッ素置換されたアルキレン基であり、直鎖状、分岐状またはその混合物も含まれる。

25 その中で好ましい代表例は、式(3)：



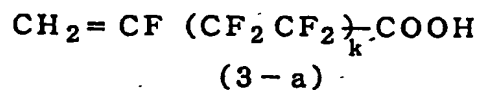
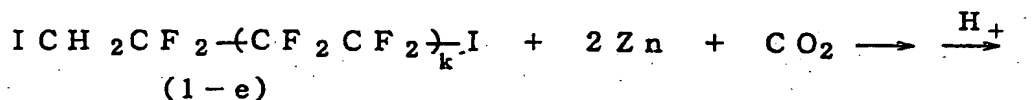
(30)

[式中、 R^5 、 z' は前記一般式 (V) の R^4 、 m と同じ、 y' は 1 ~ 10 までの整数]

で示される含フッ素オレフィンである。

式 (3) で示される含フッ素オレフィンの好ましい具体例は、 $CH_2=CF CF_2 CF_2 CF_2 CF_2 COOH$ 、 $CH_2=CF CF_2 CF_2 (CF_2 CF_2)_2 COOH$ 、 $CH_2=CF CF_2 CF_2 (CF_2 CF_2)_3 COOH$ 、 $CH_2=CF CF_2 CF_2 CF_2 CF_2 CH_2 COOH$ 、 $CH_2=CF CF_2 CF_2 CF_2 CF_2 COOCH_3$ 、 $CH_2=CF CF_2 CF_2 (CF_2 CF_2)_2 COOCH_3$ 、 $CH_2=CF CF_2 CF_2 CF_2 COONa$ 、 $CH_2=CF CF_2 CF_2 (CF_2 CF_2)_2 COONa$ 、 $CH_2=CF CF_2 CF_2 CF_2 CF_2 COONH_4$ 、 $CH_2=CF CF_2 CF_2 (CF_2 CF_2)_2 COONH_4$ などがあげられる。

式 (3) で示される含フッ素オレフィンの合成方法は、たとえば、 R が H のカルボキシル基含有オレフィンのばあい、種々選ぶことができるが、ひとつの方法としては前述の (1-e) のポリフルオロアルキルアイオダイドと炭酸ガスとを、原料の (1-e) に対して 2 当量以上の亜鉛末の存在下、反応させ、酸加水分解することによりうる方法である。



(ただし、 k は 2 以上の整数)

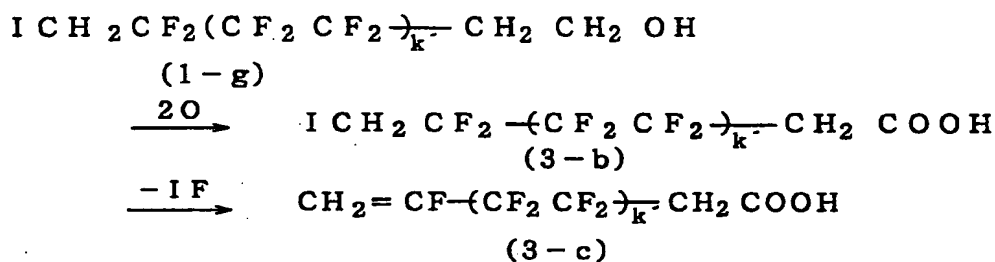
炭酸ガスは常温でのバブリングまたはオートクレーブ中、加圧下で供給することができる。溶媒としては、ジ

(31)

メチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキサイドなどが好ましく、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドがさらに好ましい。反応圧力は、0～50kgf/cm²Gの範囲であり、
5 好ましくは、0～20kgf/cm²Gである。

反応温度は、0～150℃、好ましくは10～80℃である。

もうひとつの方法としては、前述の式(1-g)のヒドロキシル基含有化合物のヒドロキシル基の一般の酸化剤による酸化にひき続いて、Znなどによる脱IF反応
10 によってうることができる。



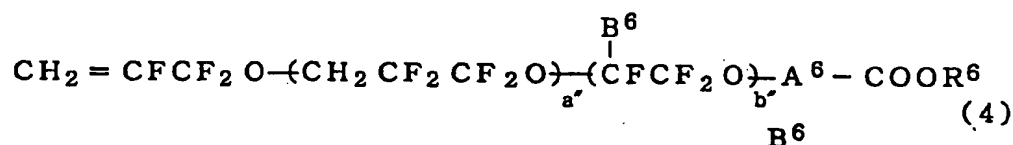
(ただし、 \overline{k} は2以上の整数)

酸化剤としては、種々のものが用いることができ、たとえば、二クロム酸-硫酸混合物、三酸化クロム-ピリジン混合物といったクロム系酸化剤、二酸化マンガ、
15 過マンガン酸カリウムといったマンガン系酸化剤、酸化銀、硝酸、有機過酸化物などが好ましく、さらに好ましくは、二クロム酸-硫酸混合物が好ましい。反応温度は用いる酸化剤によって異なるが、通常-20℃～150℃、好ましくは-10～100℃、さらに好ましくは-5～50℃である。
20 る。えられた(3-b)は前述の方法と同様にして亜鉛によりカルボキシル基含有含フッ素オレフィン(3-c)をえることができる。

(32)

一般式 (V) の含フッ素オレフィンにおいて R_f^8 のもうひとつの構造は $-OR_f^9$ で示されるエーテル基であり、 R_f^9 は炭素数 2 ~ 40 のフッ素置換されたアルキレン基または炭素数 3 ~ 50 のフッ素置換されたエーテル基であり、
 5 直鎖状、分岐状またはそれらの混合物も含まれる。

その中で好ましい代表例は、式 (4) :

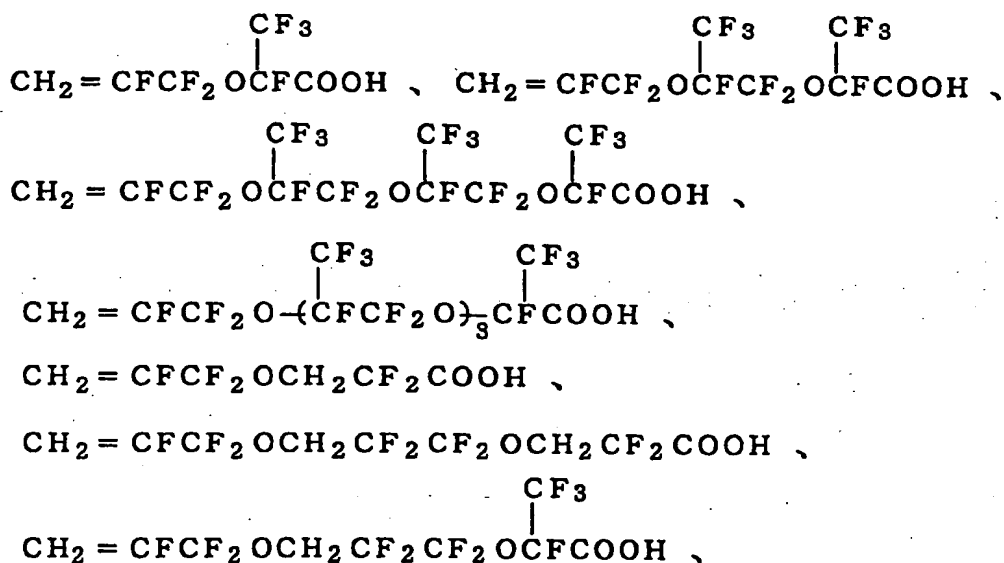


[式中、 R^6 は一般式 (V) の R^4 と同じ、 A^6 は $-\overset{\overset{B^6}{|}}{CF}-$

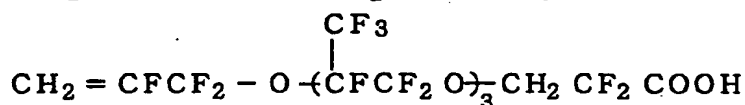
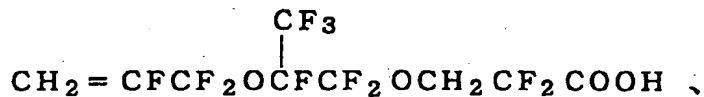
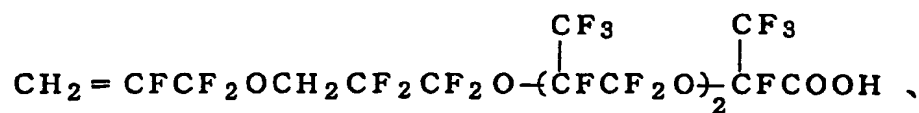
または $-CH_2CF_2-$ 、 B^6 は CF_3 または F 、 a' は 0
 10 または 1 ~ 5 の整数、 b' は 0 または 1 ~ 10 の整数であり、 $a' = b' = 0$ のばあい B^6 は CF_3]
 で示される含フッ素オレフィンである。

式 (4) の好ましい具体例のうち、カルボキシル基含有含フッ素オレフィンについては

15

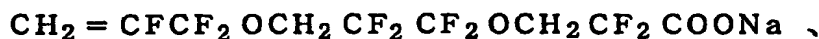
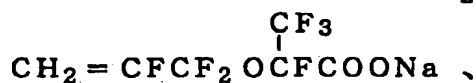
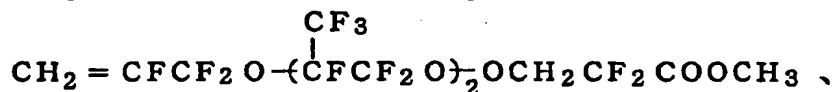
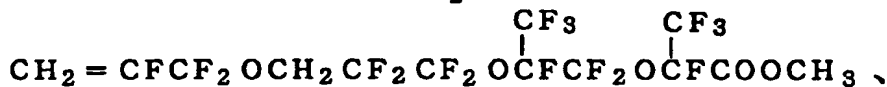
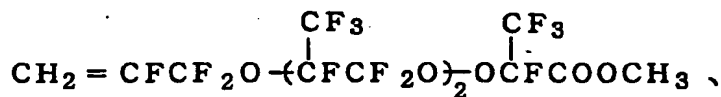
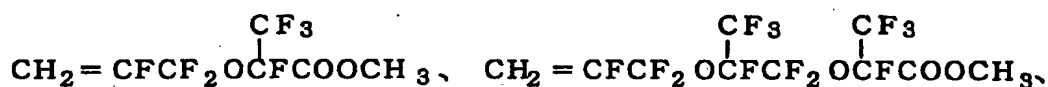


(33)

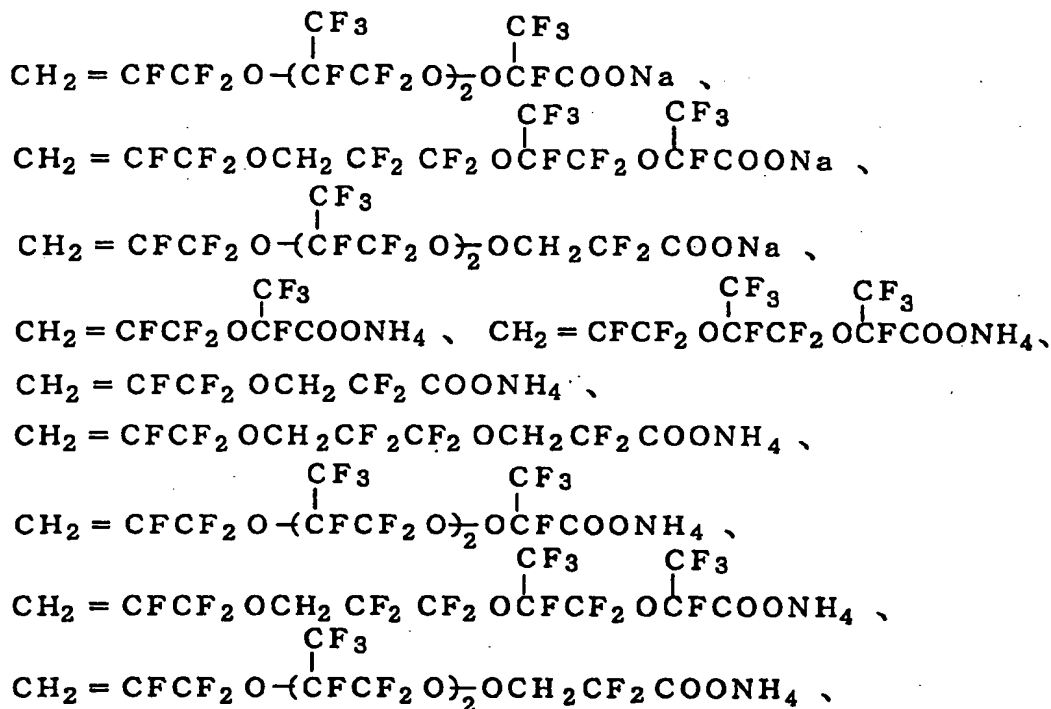


などがあげられる。

前記カルボン酸誘導体とは、前記カルボン酸のそれぞれに相当するアルキルエステル、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩またはアンモニウム塩であり、その好ましい具体例は、

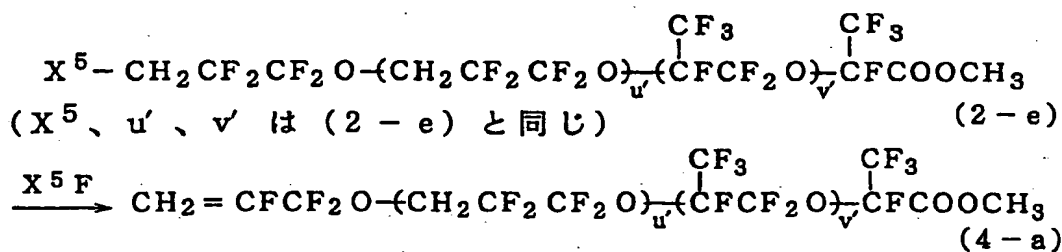


(34)



などがあげられる。

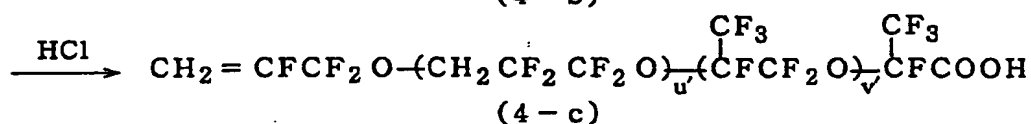
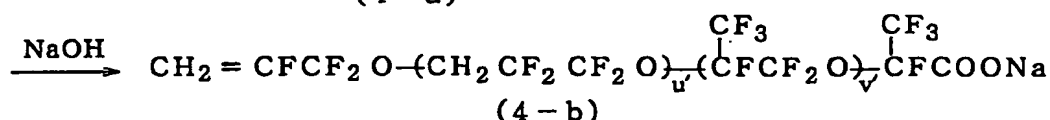
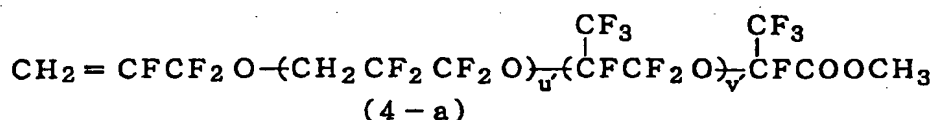
式(4)で示されるカルボン酸およびカルボン酸誘導体の合成法は種々考えられるが前述の式(2-e)または(2-f)の含フッ素化合物を出発原料として合成できる。



たとえば式(2-e)を用いたばあい、前述と同様な亜鉛などにより、脱 X^5F (X^5 : I または Br) 反応することによりエステル基を有する含フッ素オレフィン(4-a)をうることができる。

(35)

カルボキシル基含有含フッ素オレフィン⁵は上記脱 I X⁵ (X⁵: I、Br) でえた式 (4-a) のエステル基を加水分解することによりえられる。



- 5 つまり (4-a) の含フッ素オレフィンに水酸化ナトリウムなどの水酸化アルカリ (MOH) を反応させ、式 (4-b) が生成したのち塩酸、硫酸などの無機のプロトン酸を作用させることにより合成することができる。

前記加水分解においては、水酸化ナトリウム、水酸化
10 カリウム、水酸化リチウムなどの水酸化アルカリのほか、塩酸、硫酸、硝酸などの無機プロトン酸を作用することによりえられる。

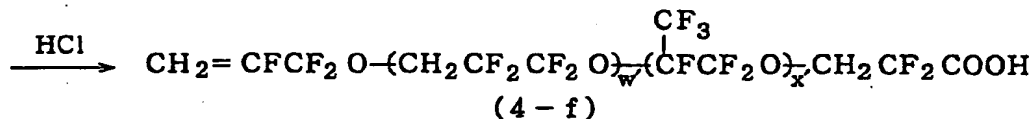
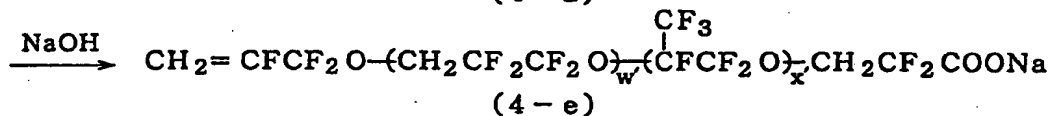
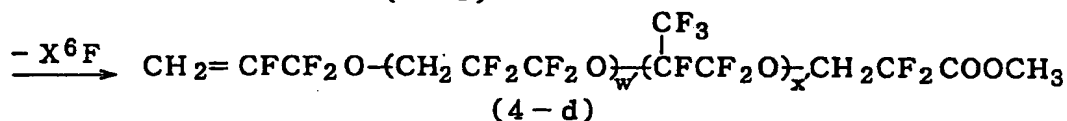
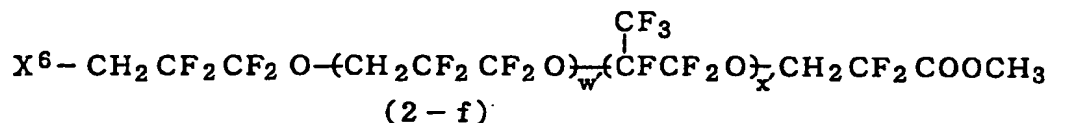
アルカリ加水分解のばあい水酸化アルカリは化合物 (4-a) に対し 1.0~1.1 当量少過剰量を用い、溶媒は水ま
15 たはアルコール類を用いるが、メタノールまたはエタノールを用いるのが好ましい。反応温度は 5~150℃ が好ましく、さらに 10~50℃ が好ましい。

えられた (4-b) の溶液に pH が 2 以下の酸性になるまで無機のプロトン酸 (塩酸、硫酸が好ましい) を加
20 えることにより (4-c) のカルボキシル基含有含フッ素オレフィンをうることができる。

(36)

カルボン酸のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩またはアンモニウム塩は、前記でえられた(4-c)のカルボキシル基含有含フッ素オレフィン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムまたはアンモニアの各水溶液を用いた一般の方法で中和することによりそれぞれうるることができる。

式(2-f)を出発原料として用いたばあいも同様にして



10 相当するカルボキシルエステル基含有含フッ素オレフィン(4-d)カルボキシル基含有含フッ素オレフィン(4-f)およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩をうるることができる。

本発明の含フッ素オレフィンは、

- 15 (1) 種々のエチレン性不飽和化合物、とくにテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンなどの含フッ素エチレン性不飽和化合物との共重合の際、重合速度を著しく低下させず、良好な共重合性をもつこと、
- (2) えられた含フッ素共重合体の熱安定性、化学的安

(37)

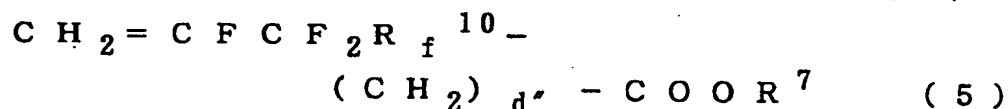
定性を低下させないこと、

(3) 含フッ素オレフィン自身、アルカリ性条件において安定であり、使用条件に左右されず使いやすいこと、

5 (4) 含フッ素オレフィンをうるためのプロセスが比較的容易で経済的であり、工業的に実施可能であること

などの特徴をもち、含フッ素共重合体にヒドロキシ基、カルボキシル基、グリシジル基などの反応性基を側鎖に
10 導入することができる有用な化合物である。

また、含フッ素オレフィン自身もマクロマーとしての利用が考えられる。一般にカルボキシル基またはそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩の構造を有する含フッ素化合物は、高い界面活性を有し、乳化剤として有用である。
15 本発明のカルボキシル基含有含フッ素オレフィンまたはそのNa、K、Li、アンモニウム塩は、式(5)：



[式中、 R^7 はH、Na、K、 NH_4 から選ばれ、 d'' は
20 式(V)のmと同じ]

で表わされ、その構造のなかで R_f^{10} は、炭素数3～40の含フッ素アルキレン基または $-\text{OR}_f^{11}-$ (R_f^{11} は炭素数2～50の含フッ素アルキレン基または炭素数3～50の含フッ素エーテル基)といった、炭素数またはエー
25 テル結合を含むものは炭素およびエーテル結合に関与する酸素数の合計でそれぞれ3つ以上もった長鎖の含フッ素オレフィンであり、炭素数または炭素数とエーテル結合に関与する酸素数の合計が1または2のものと比較し

(38)

て、高い界面活性を有し反応性乳化剤として利用できる。

これを使用することによってたとえば乳化重合の際、エマルジョンの小粒径化、高得量化、反応速度の向上に寄与し、ソープフリー重合などを可能にする。

5 また、乳化重合によりえられたエマルジョンの分散安定性への寄与も大きく、一般のフリーの乳化剤を使用しないかまたは使用量を低減させることができるため、エマルジョン自身高耐候性、耐薬品性の安定な水性エマルジョン塗料としての利用が期待できる。

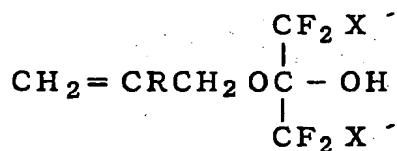
10 本発明の第2はヒドロキシ基、グリシジル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基のいずれかを有する含フッ素オレフィン(A)とエチレン性不飽和化合物(B)を共重合してえられる官能基含有含フッ素重合体に関する。

15 官能基含有含フッ素重合体に関する従来技術としては、まずハイドロカーボン系の官能基モノマーを用いて含フッ素エチレン性不飽和化合物との共重合体が種々報告されている。

20 たとえば、ヒドロキシアルキルビニルエーテル類とテトラフルオロエチレンとの共重合体(USP3,306,879)、グリシジルビニルエーテルを用いた共重合体(特公昭59-52645号公報)カルボキシル基含有ビニルエーテル化合物を用いた共重合体(特開平1-110646号公報)などの報告があるが、これらハイドロカーボン系の官能基モノマー
25 を用いた含フッ素重合体は、側鎖の部分および主鎖の部分の両者での耐熱性が不足し、とくに耐熱性熱可塑性樹脂との高温での熔融混練時に部分的に分解が生じ、充分な外観・物性のものがえられない。

(39)

一方官能基含有含フッ素オレフィンを用いた含フッ素重合体として知られているものは、



(式中、RはHまたはメチル、X'はF、Clである)

5 とヘミアセタールを用いた含フッ素重合体(特開昭50-143888号公報)があるが、これらは、ポリマー主鎖中に

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \end{array}$ のごとき第3級水素をもち、えられた共重合体の耐熱性が低下し、高温で着色劣化しやすい欠点をもつ。

また、パーフルオロビニル基をもつ官能基モノマーを
10 共重合した含フッ素重合体として、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)$
 $\alpha-(\text{CH}_2)\beta-\text{X}$ (式中、XはOH、 $\begin{array}{c} \text{CHCH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ 、

$-\text{COOH}$ である)の含フッ素モノマーを用いた含フッ素重合体(特開昭60-67517号公報)、 $\text{CF}_2=\text{CFO}$

$-\text{Rf}'-\text{COOH}$ (特開平3-234753号公報)、 $\text{CF}_2=\text{CFORf}''-\text{CH}_2\text{OH}$ (特開平3-91513号公報、公表
15 平5-503935号公報)のそれぞれの含フッ素モノマーを共重合した含フッ素重合体の報告があるが、これらパーフルオロビニル基を有するモノマーはエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンなどとの
20 重合反応性が低く、所定の組成を有する重合体をうるためには、多量の仕込みを必要とし、かつ共重合速度の低下も著しい。

さらには、これらのモノマーは合成に複雑なプロセス

(40)

を必要とし高価であり、工業的には実用性に乏しい。

また、ビニリデンフルオライド系重合体を脱フッ酸させ、生成した二重結合に求核性の官能基を付加させることにより官能基含有含フッ素重合体をうる報告 (Polym. Mater. Sci Eng., 49, 518 (1983)、特開平5-112616号公報) もあるが、これら高分子反応によりえられた含フッ素重合体は、官能基を均一に導入しにくく、組成分布を生じること、官能基を付与するため、求核性の反応性試薬が付加することにより生成した重合体の側鎖部分の耐熱性、耐薬品性が不十分であること、さらに重合体がフッ化ビニリデン系重合体に限られることなどの欠点をもつ。

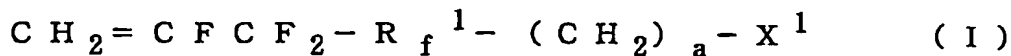
本発明の目的は前記のような欠点を解決し、それ自身フッ素樹脂のもつ優れた耐熱性、耐薬品性などを損なうことなく、ヒドロキシ基、グリシジル基、カルボキシル基といった有用な官能基が導入された新規な含フッ素重合体を提供するものである。

詳しくは、耐熱性熱可塑性樹脂とのブレンドの際、それ自身高温での溶融混練に充分耐えうる耐熱性を有すること、さらにえられたブレンド物中の熱可塑性樹脂と含フッ素重合体が官能基の効果により互いに良く親和し、均一な分散状態を形成しうることを特徴とする官能基含有含フッ素重合体を提供するものである。

本発明は下記 (A) および (B) を共重合してえられる共重合体であって、(A) が0.01~80モル%、(B) が20~99.99モル%含有され、数平均分子量が2000~20,000,000であることを特徴とする新規な官能基含有含フッ素重合体に関する。

(41)

(A) が一般式 (I) :

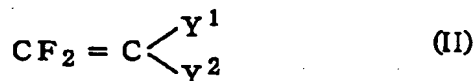


[式中、 X^1 は $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOR}^1$ (ここで R^1 は
H、炭素数1~6のアルキル基、Na、K、Liまたは
5 NH_4)、 $-\text{CH}_2\underset{\text{O}}{\text{CHCH}_2}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\text{CHCH}_2}$ 、 R_f^1 は炭素

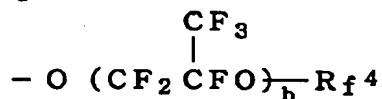
数1~40のフッ素置換されたアルキレン基または $-\text{OR}_f^2$
- (R_f^2 は炭素数1~40のフッ素置換されたアルキレン
基または炭素数3~50のフッ素置換されたエーテル基)、
aは0または1~6の整数である]

10 で示される1種または2種以上の単量体であり、

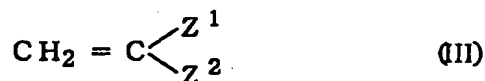
(B) が一般式 (II) :



[式中、 Y^1 はF、Cl、Hまたは CF_3 、 Y^2 はF、Cl、
H、 R_f^3 (R_f^3 は炭素数1~10のパーフルオロアルキ
15 ル基) または



(R_f^4 は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基、bは
0または1~5の整数) である] で示される単量体
および一般式 (III) :



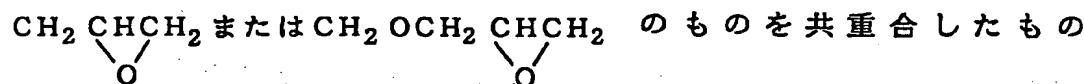
20 [式中、 Z^1 はF、H、炭素数1~6のアルキル基または
炭素数1~10のパーフルオロアルキル基、 Z^2 はH、Cl、
炭素数1~6のアルキル基または $-(\text{CF}_2)_d - \text{Z}^3$ (d

(42)

は 1 ～ 10 の整数、 Z^3 は F または H)] で示される単量体よりなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の単量体である。

すなわち、本発明の重合体は、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボン酸誘導体、グリシジル基、グリシジルエーテル基のいずれかの官能基を含む式 (I) に示される特定の構造の含フッ素オレフィン (A) 0.01 ～ 80 モル % をエチレン性不飽和化合物 (B) と共重合することによりえられる、新規な官能基含有含フッ素重合体である。

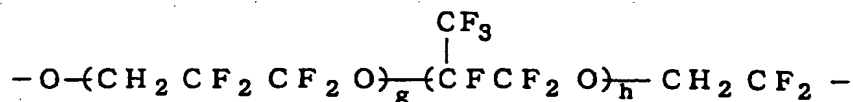
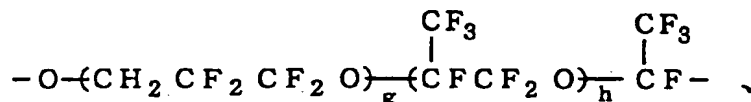
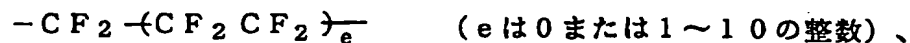
本発明の含フッ素重合体において、官能基含有含フッ素オレフィン (A) は式 (I) に示されるものであるが、官能基として X^1 が $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、



が好ましい。また、化合物 (A) における R_f^1 は、含フッ素アルキレン基または $-OR_f^2$ で示される含フッ素オキシアリレン基であり、さらに R_f^2 は含フッ素アルキレン基または含フッ素エーテル基である。とくに耐熱性を重視するばあい、 R_f^1 はより高度にフッ素置換されたものが好ましく、パーフルオロ化されたアルキレン基、またはオキシアリレン基が好ましい。また、 R_f^1 の炭素鎖長は用途によって 1 ～ 40 程度の炭素数のものを選ぶが、共重合性、共重合体の物性の面から 2 ～ 20 程度の炭素数をもつものが好ましい。

R_f^1 の好ましい例としては

(43)

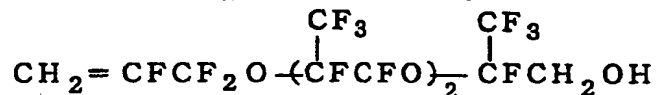
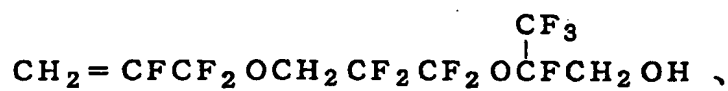
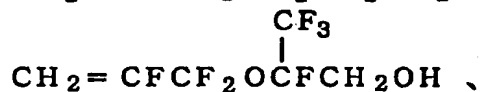


(g は 0 または 1 ~ 5 の整数、h は 0 または 1 ~ 10 の整数)

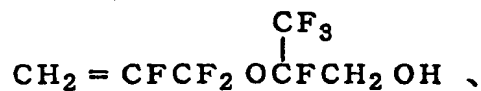
などが例示される。

さらに (A) の化合物の具体例としては、 X^1 が $-\text{CH}_2\text{OH}$ であるものとして

5



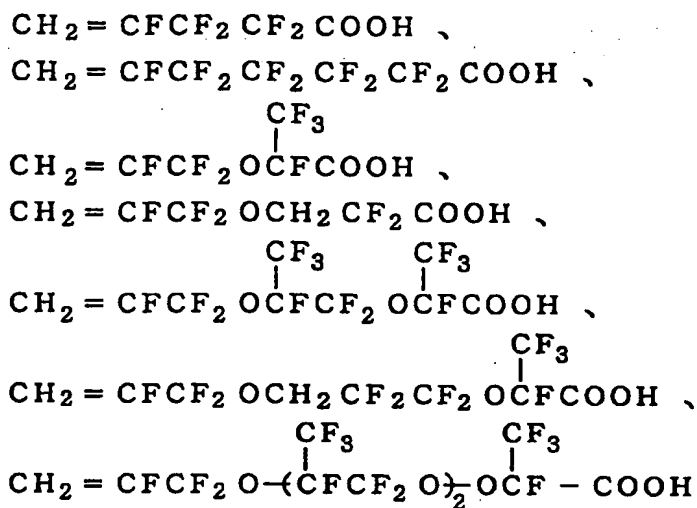
などが好ましく、とくに



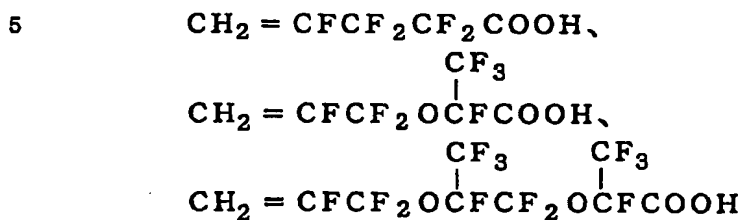
(44)

が好ましい。

X¹が-COOH基であるものとして

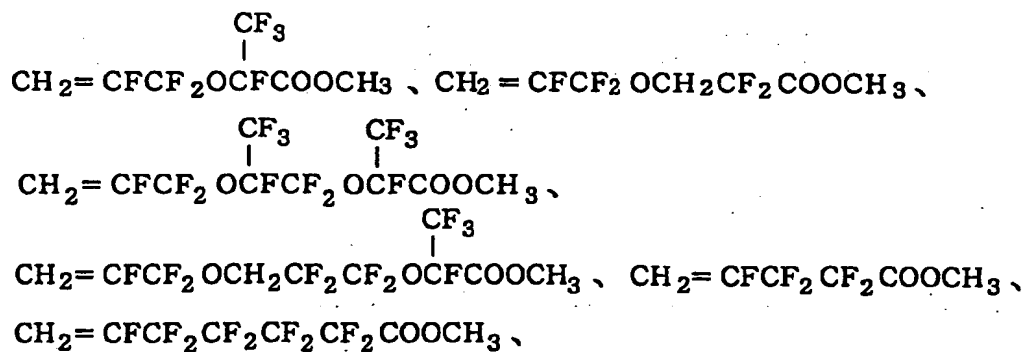


などが好ましく、とくに

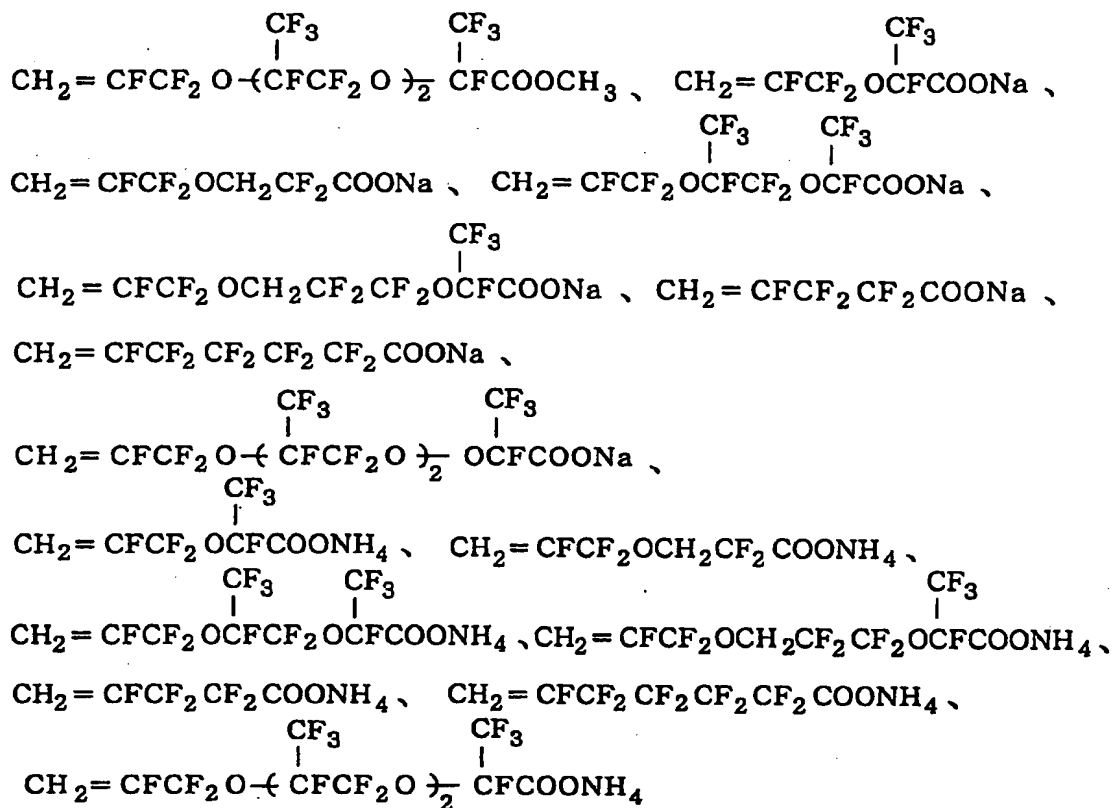


が好ましい。

X¹がカルボン酸誘導体であるものとしては、

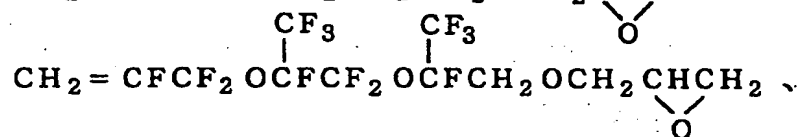
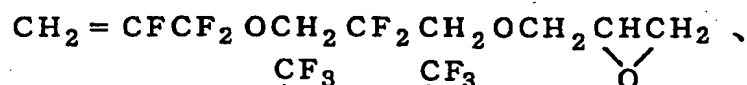
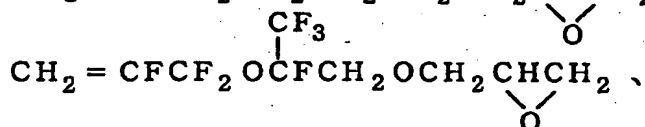
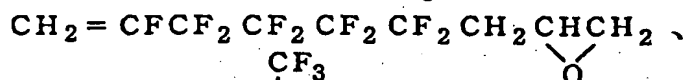
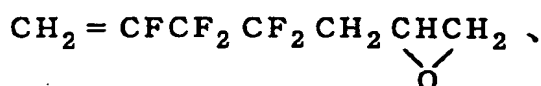
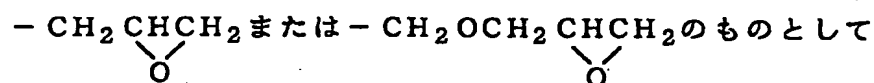


(45)

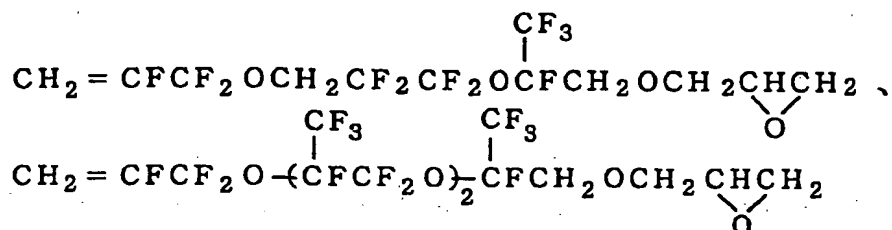


などが好ましい。

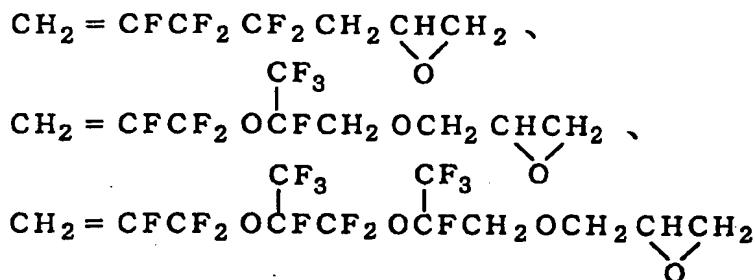
X¹が



(46)

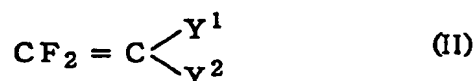


などが好ましく、とくに



が好ましい。

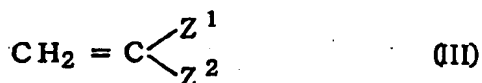
- 5 本発明の重合体のもう一方の共重合成分 (B) は、一般式 (II) :



[式中、 Y^1 はF、Cl、Hまたは CF_3 、 Y^2 はF、Cl、H、 R_f^3 (R_f^3 は炭素数1~10のパーフルオロアルキル基) または



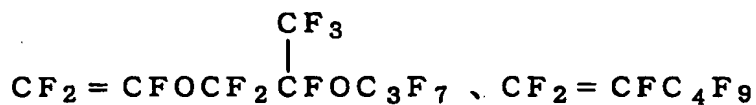
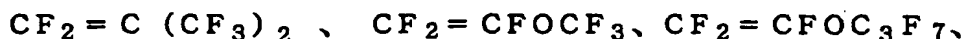
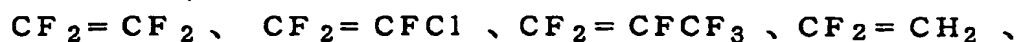
(R_f^4 は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基、 b は0または1~5の整数)] で示される単量体
および一般式 (III) :



(47)

- [式中、 Z^1 はF、H、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、 Z^2 はH、C1、炭素数1～6のアルキル基または $-(CF_2)_d-Z^3$ (d は1～10の整数、 Z^3 はFまたはH)]で示される式(II)
- 5 および式(III)よりなる群から選ばれる1種または2種以上の単量体である。

式(II)で示される単量体の具体例としては



などが好ましくあげられる。

- 10 式(III)で示される単量体の具体例としては $CH_2=CHF$ 、 $CH_2=CF CF_3$ 、 $CH_2=CH CF_3$ 、 $CH_2=C(CF_3)_2$ 、 $CH_2=CH_2$ 、 $CH_2=CH CH_3$ 、 $CH_2=CH C_2H_5$ 、 $CH_2=C(CH_3)_2$ 、 $CH_2=CH C1$ 、 $CH_2=CH C_4F_9$ 、 $CH_2=CF(CF_2)_3-H$ などが
- 15 好ましくあげることができる。

- 本発明の含フッ素重合体中の官能基含有含フッ素オレフィン(A)とその他のモノマー(B)のモル比は、用途や共重合体の種類によって異なってよいが、通常(A) / (B) = 0.01～80 / 20～99.99モル%である。とくに耐
- 20 熱性熱可塑性樹脂とのブレンドの際、分散性の良好な組成物をうるためには、(A) / (B) = 0.01～30 / 70～99.99モル%の組成が好ましい。

さらに本発明の含フッ素共重合体は、前記の化合物(A)および(B)のほかに、化合物(A)および(B)と共

(48)

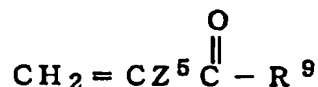
重合可能なエチレン性不飽和化合物 (C) が共重合されていてもよい。

前記エチレン性不飽和化合物としては、たとえば式：



- 5 (式中、 R^8 は炭素数1～17の脂肪族基、炭素数3～17の脂環式基、炭素数1～20のフルオロアルキル基、 e'' は0または1である)で示されるアルキルビニルエーテルまたはビニルエステルがあげられ、具体例としては、たとえばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、
10 n -プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、 n -ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2, 2, 2-トリフルオロエチルビニルエーテル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルビニルエーテル、2, 2, 3, 3,
15 3-ペンタフルオロプロピルビニルエーテル、酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、酪酸ビニルエステル、ピバリン酸ビニルエステル、パーサチック酸ビニルエステル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルエステルなどがあげられる。

- 20 さらに式：

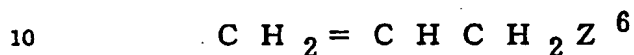


- (式中、 Z^5 はH、C1、F、 CH_3 、 CF_3 、 R^9 はH、C1、F、炭素数1～17の脂肪族基、炭素数3～17の脂環式基または炭素数1～20のフルオロアルキル基)で表わされる化合物があげられ、具体例としては、イソブチル
25 アクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル- α -フルオロアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4,

(49)

5, 5, 6, 6, 7, 7 - ドデカフルオロペンチル - α -トリフルオロメチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 15 - ノナコサフルオロペンタデシルアクリレート、オクチル - α -クロロアクリレート、オクタデシルアクリレートなどがあげられる。

また、式：



(式中、 Z^6 は塩素原子または炭素数1～8のアルコキシ基を示す)で示される化合物も使用でき、具体例としてはたとえばアリルクロライド、アリルメチルエーテル、アリルイソプロピルエーテル、アリルオクチルエーテル
15 などがあげられる。

またそのほかに、スチレンおよびスチレン誘導体、マレイン酸ジアルキルエステル類などもあげられる。

エチレン性不飽和化合物(C)が共重合されているばあいの重合体中の各モノマーのモル比は、用途や共重合
20 体の種類によって異なるが通常、 $(A) / ((B) + (C)) = 0.01 \sim 80 / 20 \sim 99.99$ モル%であり、(B)と(C)に関して、(B)と(C)の合計モルに対して化合物(C)が60モル%以下であることが好ましい。とくに耐熱性熱可塑性樹脂とのブレンドに際して使用される含フッ素重
25 合体のばあいは、化合物(C)の部分が最も熱的に不安定な部分になりえるため、全モノマーのモル数に対し(A)が0.01～30モル%、(B)70～99.99モル%、(C)が20モル%以下であることが好ましい。

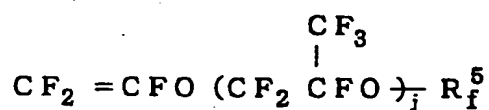
(50)

本発明の含フッ素重合体において、その重合体の性能・物性およびそれに応じた用途は、化合物（B）の種類や組成（比）に大きく左右される。

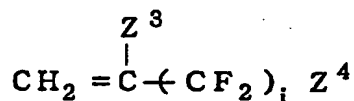
本発明における含フッ素重合体の好ましい構造は化合物（B）の種類において、テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンを主成分とするものとフッ化ビニリデンを主成分とするものの2つに大別できる。すなわち、その第1のグループは、官能基含有含フッ素オレフィン（A）と（B）としてテトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンを必須成分とし、さらに必要に応じて他の共重合可能な単量体を共重合してえられる含フッ素重合体であって全モノマーのモル数に対して（A）が0.01～30モル％、含フッ素オレフィン（A）を除いた単量体合計モルに対してテトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンが30モル％以上含有する含フッ素重合体である。

前記の重合体において他の共重合可能な単量体としては、ビニリデンフルオリド、ヘキサフルオロプロペン、ヘキサフルオロイソブテン、式：

20



（式中、 R_f^5 は炭素数1～6のパーフルオロアルキル、 j は0または1～5の整数）で示されるパーフルオロビニルエーテル類および式：



（式中、 Z^3 はHまたはF、 Z^4 はHまたはF、 i は1～10の整数）で示される含フッ素オレフィンおよびエチレ

(51)

ン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどが好ましい。

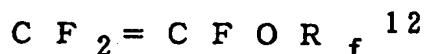
テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンを主成分とする本発明の含フッ素重合体のさらに
5 詳しい具体例として含フッ素オレフィン(A)とテトラフルオロエチレンの共重合体(いわゆる官能基含有PTFE)、化合物(A)とテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロペンとの共重合体(官能基含有FEP)、化合物(A)とテトラフルオロエチレンおよび(A)を除く全
10 モノマーに対し10モル%以下で前記で示したパーフルオロビニルエーテル類を共重合した共重合体(官能基含有PFA)、化合物(A)とテトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンとエチレンさらに必要に応じて共重合可能な含フッ素オレフィンを第3成分モノ
15 マーとして重合した共重合体(官能基含有E(C)TFE)、また、さらに化合物(A)とテトラフルオロエチレンおよびプロピレンを共重合したエラストマー状の共重合体、化合物(A)とテトラフルオロエチレン、(A)を除く全モノマーに対して15モル%以上でパーフルオロビニル
20 エーテル類を共重合したエラストマー状の共重合体などが好ましくあげられる。

とくに耐熱性熱可塑性樹脂とのブレンドに使用する際は、耐熱性熱可塑性樹脂の種類によって異なるが、熔融ブレンドや成形の際、耐熱性熱可塑性樹脂の加工温度と比較的似かよった加工温度を選ぶことができ、その温度
25 での熱安定性が保たれ含フッ素重合体が好ましく、前記の例示の中では、化合物(A)を含む前記のPFAタイプの共重合体、同じくE(C)TFEタイプの共重合体、

(52)

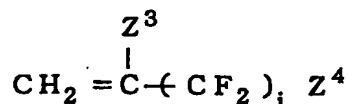
および (A) を含む前記のテトラフルオロエチレンを主成分としたエラストマー状の共重合体がとくに好ましい。

そのなかでの P F A タイプの共重合体とは、詳しくは全モノマーのモル数に対して官能基含有含フッ素オレフィン (A) が 0.01~30 モル%、化合物 (A) を除くモノマーのモル数の合計量に対してテトラフルオロエチレン 95~99.7 モル% と式：

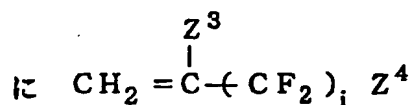


(式中、 R_f^{12} は炭素数 1~6 のパーフルオロアルキル基) で示されるパーフルオロビニルエーテル 0.3~5.0 モル% の共重合体である。

また E (C) T F E タイプの共重合体とは、詳しくは、全モノマーのモル数に対して官能基含有含フッ素オレフィン (A) が 0.01~30 モル%、化合物 (A) を除くモノマー合計に対しテトラフルオロエチレン 30~70 モル%、エチレン 30~70 モル% および必要に応じて使用する第 3 成分の含フッ素オレフィン 0~15 モル% の共重合体である。第 3 成分としての含フッ素オレフィンとしては、



(式中、 Z^3 は H または F、 Z^4 は H または F、 i は 1~10 の整数) で示される含フッ素オレフィン、パーフルオロビニルエーテル類、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブチレンなどが用いることができ、とく

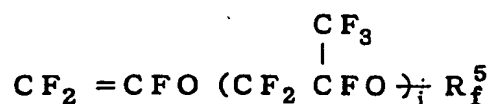


(Z^3 、 Z^4 、 i は前記と同じ)、ヘキサフルオロイソブチレンなどが好ましい。

(53)

一方、官能基を含有するテトラフルオロエチレンを主成分とするエラストマー状の共重合体は、ひとつは、官能基含有含フッ素オレフィン（A）が全モノマーのモル数の合計に対して0.01～30モル％、化合物（A）を除くモノマーのモル数の合計に対してテトラフルオロエチレンが40～70モル％、プロピレン30～60モル％からなる共重合体である。また、これらの他に共重合可能な成分たとえば、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロビニルエーテル類などを、（A）を除くモノマーのモル数の合計に対して20モル％以下含むこともできる。

もう一方のエラストマー状重合体は、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテル類とからなる重合体であって、全モノマーのモル数の合計に対して、化合物（A）が0.01～30モル％、（A）を除くモノマー合計に対し、テトラフルオロエチレン40～85モル％、式：



（式中、 R_f^5 は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基、 j は0または1～5の整数）で示されパーフルオロビニルエーテル類15～60モル％の重合体である。

本発明において好ましい含フッ素重合体の第2のグループは、フッ化ビニリデンを主成分とする重合体である。

すなわち、官能基含有含フッ素オレフィン（A）と（B）としてフッ化ビニリデンを必須成分とし、さらに必要に応じて他の単量体を共重合してえられる共重合体であって、全モノマーのモル数に対して、化合物（A）が0.01～30モル％、（A）を除いたモノマーのモル数の合計に

対してフッ化ビニリデンが40モル%以上含有する含フッ素重合体である。

前記重合体において他の共重合可能な単量体としては、
テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、
5 ヘキサフルオロプロペン、ヘキサフルオロイソブテン、
およびパーフルオロビニルエーテル類などが好ましい具体例である。

フッ化ビニリデンを主成分とする本発明の含フッ素重合体の具体例として、官能基含有含フッ素オレフィン(A)
10 とフッ化ビニリデンとの共重合体(いわゆる、官能基含有PVdF)、化合物(A)とフッ化ビニリデンと、テトラフルオロエチレンとの共重合体、化合物(A)とフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、化合物(A)とフッ化ビニリデンとテトラフルオロ
15 エチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、化合物(A)とフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレン、およびクロロトリフルオロエチレンとの共重合体などが好ましくあげられる。

さらに詳しくは、フッ化ビニリデンを主成分とするこ
20 れらの含フッ素重合体は、共重合するほかの単量体成分の有無、種類や組成比を種々選択することにより樹脂状またはエラストマー状の重合体とすることができる。

そのなかで耐熱性熱可塑性樹脂とのブレンドに際してとくに好ましい樹脂状の重合体の具体例としては、ひと
25 つは官能基含有含フッ素オレフィン(A) 0.01~30モル%、フッ化ビニリデン70~99.9モル%の共重合体、また、化合物(A)が全モノマーのモル数に対して0.01~30モル%、および化合物(A)を除くモノマーのモル数の合

(55)

計に対してフッ化ビニリデンが70～99モル%、テトラフル
ルオロエチレンが1～30モル%の共重合体、化合物(A)
が全モノマーのモル数に対して0.01～30モル%、および
化合物(A)を除くモノマーのモル数の合計に対して、
5 フッ化ビニリデン50～99モル%、テトラフルオロエチレ
ン0～30モル%、クロトリフルオロエチレン1～20モ
ル%の共重合体、化合物(A)が全モノマーの0.01～30
モル%、および化合物(A)を除くモノマーのモル数の
合計に対して、フッ化ビニリデン60～99モル%、テトラ
10 フルオロエチレン0～30モル%、ヘキサフルオロプロピ
レン1～10モル%の共重合体などがあげられる。

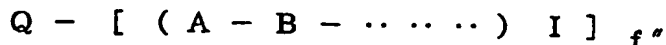
また、エラストマー状となる組成範囲の具体例として、
化合物(A)が全モノマーのモル数に対して0.01～30モ
ル%および化合物(A)を除くモノマーのモル数の合計
15 に対してフッ化ビニリデンが40～90モル%、テトラフル
オロエチレン0～30モル%、ヘキサフルオロプロピレン
が10～50モル%の共重合体が好ましくあげられる。

さらに本発明の含フッ素重合体の具体例のなかには特
公昭61-49327号公報に記載されているような含フッ素セ
グメント化ポリマーの製造の際に官能基含有含フッ素オ
20 レフィン(A)を共重合させることによりえられる官能
基含有含フッ素セグメント化ポリマーも含まれる。

つまり含フッ素セグメント化ポリマーとは、基本的に、
炭素原子に結合したヨウ素原子を有するアイオダイド化
25 合物から遊離したヨウ素原子、該アイオダイド化合物か
ら該ヨウ素原子を除いた残基ならびに該ヨウ素原子と該
残基間に介在する少なくとも2種のポリマー鎖セグメント
(ただし、そのうちの少なくとも1種は含フッ素ポリマー

(56)

鎖セグメントである) を必須構成成分としてなる。換言すれば、本発明の含フッ素セグメント化ポリマーは、基本的に、少なくとも2種のポリマー鎖セグメント(ただし、そのうちの少なくとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントである) からなる連鎖と、その両端に存在する炭素原子に結合したヨウ素原子を有するアイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子ならびに該アイオダイド化合物から該ヨウ素原子を除いた残基を必須構成成分としてなるものである。すなわち、本発明の含フッ素セグメント化ポリマーの典型的構造は次式で表わすことができる:



[式中、Qはアイオダイド化合物からヨウ素原子を除いた残基、A、B、……はそれぞれポリマー鎖セグメント(ただし、そのうちの少なくとも一つは含フッ素ポリマー鎖セグメントである)、Iは前記アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子、 f' はQの結合手の数を表わす]。

本発明の官能基含有含フッ素オレフィン(A)を共重合した官能基含有含フッ素セグメント化ポリマーとは、そのポリマー中の2種(または3種)のセグメントのうちいずれか一方のセグメントまたは両方のセグメント(2種以上のセグメント)に、官能基含有含フッ素オレフィン(A)を共重合により導入した含フッ素共重合体である。

本発明の含フッ素重合体の分子量は、重合体の種類、用途、使用方法により、好適な範囲が異なりとくに限定されないが、たとえば成形用途では、一般的には、含フッ素重合体自身のまたは、耐熱性熱可塑性樹脂とのブレ

(57)

ンドの際、そのブレンド物の機械的強度の点からあまり低いのは好ましくなく通常数平均分子量として2000以上、とくに5000以上程度が好ましい。また、成形性の点からあまり高いのは好ましくなく通常1000000以下、とくに750000
5 以下程度が好ましい。

さらに詳しくは、本発明の含フッ素重合体の具体例のなかで前記のテトラフルオロエチレンを主成分とする、樹脂状の共重合体、たとえば官能基含有含フッ素オレフィン(A)を含むそれぞれ、PFA、FEP、ETFE
10 タイプの重合体のような熔融加工が可能な含フッ素重合体のばあい、そのメルトフロー値はそれぞれフッ素樹脂の種類によっては定められた測定温度(たとえばPFA、FEPタイプの重合体は372℃、ETFEタイプの重合体は300℃)、荷重(たとえば7 kg)において $0.01 \times 10^{-2} \sim$
15 $50 \times 10^{-2} \text{ ml/sec.}$ 、好ましくは $0.05 \times 10^{-2} \sim 25 \times 10^{-2} \text{ ml/sec.}$ 、とくに好ましくは $0.1 \times 10^{-2} \sim 10 \times 10^{-2} \text{ ml/sec.}$ である。

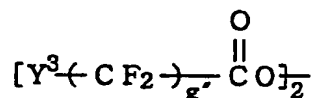
また、本発明の重合体の前記の具体例のなかで化合物(A)を含み、テトラフルオロエチレンを主成分とする
20 エラストマー状の重合体、および化合物(A)とフッ化ビニリデンとの重合体および(A)とフッ化ビニリデン、さらにテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンの1種以上からなる樹脂状またはエラストマー状の重合体などのようなDMF
25 やTHFなどの溶剤に可溶な含フッ素重合体のばあい、たとえばGPCによるポリスチレン換算の分子量測定値で、数平均分子量が2000~1000000、好ましくは5000~750000、とくに好ましくは10000~500000のものである。

(58)

また、たとえば化合物 (A) とテトラフルオロエチレンとの共重合体のばあい、オリゴマー状のものから通称低分子量 P T F E と呼ばれている分子量 2000 ~ 100 万程度のものとまた、それら以外に熔融加工できないような高分子量体を含み、そのばあいの分子量は特定できないが
5 おおよそ 100 万 ~ 1000 万、最大 2000 万程度である。

本発明の含フッ素重合体は、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、塊状重合などのいずれの重合形式によっても製造することができ、主に、重合体の種類や用途によって
10 重合方式を適宜、選択できる。

懸濁重合によって本発明の共重合体を製造するばあい、使用される油溶性のラジカル重合開始剤は、一般に使用されるものでよく、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、イソブチルパーオキサイドなどの有機過酸化物；
15 式：



〔式中、 Y^3 は水素原子、フッ素原子または塩素原子、 g は 2 ~ 8 の整数〕で示される過酸化物があげられ、具体的には、ジパーフルオロプロピオニルパーオキサイド、
20 ジ (ω-ヒドロパーフルオロヘキサノイル) パーオキサイド、ジ (ω-クロロパーフルオロプロピオニル) パーオキサイドなどが例示できる。また、式：



〔式中、 h' は 1 ~ 10 の整数〕で示される過酸化物、たとえばジ (トリクロロパーフルオロヘキサノイル) パーオキサイドなどのフッ素系有機過酸化物、アゾビスイソ
25

(59)

ブチロニトリルなどのアゾ化合物などがあげられる。

重合溶媒としては、たとえば水、クロロフルオロアルカン類などがあげられるが、水とクロロフルオロアルカン類との混合溶媒が好ましく、クロロフルオロアルカンが水に対し10～100重量%とするのが懸濁分散性、経済性の面からとくに好ましい。

クロロフルオロアルカン類としてはとくに炭素数1～4程度のものを使用することが好ましい。具体的には、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン、モノクロロジフルオロメタン、モノクロロトリフルオロメタン、テトラフルオロメタンなどのフルオロメタン類、テトラフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、ヘキサフルオロエタンなどのフルオロエタン類、ジクロロペンタフルオロプロパンなどのフルオロプロパン類、パーフルオロシクロブタンなどのフルオロブタン類などが例示される。なかでもジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロトルフルオロエタン、ジクロロペンタフルオロプロパン、パーフルオロシクロブタンが好ましく使用される。

また、必要に応じて分子量調節のため、連鎖移動剤としてイソペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、*tert*-ブタノール、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル、フルオロカーボンヨウ化物（たとえば CF_2I_2 、 CF_3I 、 $\text{I}-(\text{CF}_2)_4-\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ など）などを用いることができる。

乳化重合により本発明の重合体を製造するばあい使用される開始剤としては、通常のラジカル開始剤を用いる

(60)

ことができるが、水溶性開始剤が好ましく採用され、具体的には過硫酸アンモニウム塩などの過硫酸類、過酸化水素あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの還元剤との組合わせからなるレドックス開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀などを共存させた系の無機系開始剤、またはジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシドなどの二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩などがあげられる。また、前記の油溶性開始剤も同様に使用できる。

乳化剤としてはフルオカーボン系乳化剤が好ましく採用され、具体的には、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロノナン酸アンモニウム、式：



のごとき含フッ素エーテル系の乳化剤などが好ましくあげられる。また必要に応じてハイドロカーボン系のアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系の界面活性剤も使用できる。

さらに必要に応じて前記と同様な連鎖移動剤およびpH緩衝剤、pH調整剤などを使用することもできる。

溶液重合によて本発明の重合体を製造するばあい、重合溶剤として、前記のクロロフルオロアルカン類のほか、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアル

(61)

コール類、エチルセロソルブ、モノグリウム、ジグリウムなどのグリコールエーテル類などを使用することができる。

重合開始剤、連鎖移動剤などは、懸濁重合と同様のものが使用できる。

本発明の重合体の重合反応条件は、重合体の種類組成、反応形式、重合開始剤、反応媒体などによって適宜選択され、通常反応温度は $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $5 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、重合圧力は $100\text{kgf}/\text{cm}^2\text{G}$ 以下、好ましくは $50\text{kgf}/\text{cm}^2\text{G}$ 以下である。

また本発明の重合体の製造において各成分（とくに単量体、開始剤、連鎖移動剤の各成分）についての重合槽への仕込み方法は、とくに制限はなく、使用される各種成分の全量を重合の最初から仕込む方法、または成分の一部または全部を連続的または分割的に逐次重合槽に仕込む方法によって行なってもよい。

本発明の含フッ素重合体は、耐熱性熱可塑性樹脂とブレンドされる以外にも一般成形材料、塗料、ゴム接着剤、イオン交換膜、シーラントなどとして耐熱性、耐薬品性、耐候性、耐油性、耐溶剤性などの要求される箇所に有効に使用できる。

とくに本発明の重合体の官能基を利用して、具体的に下記ののような利用ができる。

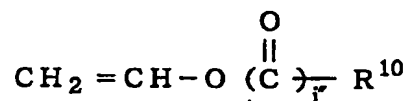
① 官能基含有含フッ素モノマー（A）のうち、ヒドロキシ基またはカルボキシル基を有するものをいわゆるPTFE、FEP、PFA、ETFEといったフッ素樹脂に導入することによりえられる変性PTFE、変性FEP、変性PFA、変性ETFEは、それぞれ200

(62)

℃以上の温度で1時間以上熱処理を行なうことにより架橋剤の添加なしに架橋させることができ高弾性率で融点以上でも流動しない成形物をうることができる。

このばあいの含フッ素重合体におけるヒドロキシ基またはカルボキシ基含有含フッ素オレフィンの量は0.1~20モル%である。官能基濃度が少なすぎると架橋が充分行なわれず、架橋剤を用いずに高弾性率をうることが困難になる。一方、大きすぎると含フッ素重合体の融点が低下し、加熱処理において形状を保つことが難しくなるため精密成形が難しくなる。熱処理時の内部歪が生じ易くなりクラックが発生し易くなる。また含フッ素共重合体がエラストマー状となり成形性が低下するなどの欠点が生じるため好ましくない。とくにヒドロキシ基またはカルボキシル基含有含フッ素オレフィンを0.2~10モル%の割合で含むことが好ましい。

② 含フッ素オレフィン(A)を、テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンと式：



(式中、 R^{10} は炭素数1~17の脂肪族基、炭素数3~17の脂環式基、炭素数1~20のフルオロアルキレン基、 j は0または1)で示されるアルキルビニルエーテルまたはアルキルビニルエステルとの共重合体に導入することによりえられる含フッ素重合体、または請求項14または請求項18で示されるような官能基を含むフッ化ビニリデン系の重合体は、耐候性、耐薬品性、耐汚染性の優れた塗料用樹脂となることができる。これらの含フッ素樹脂を塗料として用いたばあい、官

(63)

能基の効果としては、

- i) 本発明の官能基と反応可能な硬化剤とを配合し常温または加熱にて架橋反応させることができる。すなわち、常温または加熱硬化型塗料として用いるのがとくに有用であり、耐候性、耐溶剤性、耐汚染性に優れた塗膜を形成することができる。

硬化基として用いるばあいの官能基の含有量は、1～30モル%、好ましくは3～20モル%である。

- 硬化剤は、通常多価イソシアネート類、メラミン硬化剤、尿素樹脂硬化剤、多塩基酸硬化剤、エポキシ硬化剤、多価アミン硬化剤、ポリアミド硬化剤などが重合体中の官能基に応じて適宜選ぶことができる。

- ii) 化合物(A)のなかでカルボキシル基を有する含フッ素オレフィンの少量の導入は、顔料を含む塗料にしたばあいの含フッ素重合体と顔料との親和性(顔料分散性)を向上させることにより高光沢、平滑で耐候性の優れた塗膜をえることができる。このばあいのカルボキシル基含有モノマーの必要量は0.1～5モル%であり、とくに3モル%以下で充分である。

- iii) 水性エマルジョン塗料または水溶性塗料としたばあい、本発明のカルボキシル基含有モノマーの導入は、含フッ素重合体に水に対する分散安定性や水溶性を与えることができる。

- 水性エマルジョン塗料の水に対する分散安定性向上は、0.1～10モル%、また水溶性塗料を目的とした水への溶解性の付与は5～30モル%のそれぞれカルボキシル基含有モノマーの導入によって可能となる。

- iv) そのほか本発明の官能基の導入により金属、木材、

(64)

コンクリート、プラスチックなどの基材への塗膜の密着性や、重合体の溶剤可溶性、硬化剤との親和性の向上などの効果がある。

- ③ 本発明の請求項17または請求項19で示されるような官能基を含むエラストマー状の含フッ素重合体は、耐熱性、耐薬品性、耐油性、耐摩擦・摩耗性、耐寒性の優れたフッ素ゴムとなることができる。

i) フッ素ゴムとして用いるばあい官能基導入の効果としては、本発明の官能基を架橋サイトとして利用することにより比較的短時間で容易に加硫を進行させることができ、それによって物理的性質たとえば引張り強度、伸び、耐熱性、圧縮永久歪などに優れた架橋生成物をうることができる。

加硫剤としては、ポリアミン化合物、ポリオール化合物、ポリカルボン酸化合物、多官能エポキシ化合物、二塩基酸無水物または多官能の二塩酸無水物化合物、金属酸化物、安息香酸、クミン酸、高級脂肪酸のそれぞれアンモニウム塩や、アミンの塩酸塩などを含フッ素エラストマー中の官能基に応じて適宜選択使用できる。

ii) 含フッ素エラストマーとそれ以外の非フッ素エラストマーとのブレンドに際して、含フッ素エラストマーに官能基を導入した本発明の含フッ素エラストマーを用いることにより、また、さらに前記と同様な加硫操作を行うことにより、従来のフッ素エラストマーに見られなかった優れた物理的特性、耐薬品性、柔軟性、低温性をうることができる。

前記非フッ素エラストマーとしては、アクリル系、

(65)

シリコン系、エピクロロヒドリン系、NBR系、ウレタン系の各エラストマーが好ましくあげられる。

また、含フッ素エラストマーの官能基、非フッ素エラストマーの種類および加硫剤や加硫方法を選択し、互いの加硫速度、架橋密度をコントロールすることにより、官能基含有含フッ素エラストマー／非フッ素エラストマー系の共架橋を行なうことができ、機械的強度、圧縮永久歪などの優れたブレンド共架橋物をうることができる。前記のような官能基含有含フッ素エラストマーの官能基を用いて、架橋またはそのほかの非フッ素エラストマーとのブレンド、ブレンド共架橋を行なう際の官能基の量は、0.01～10モル%、好ましくは0.1～5モル%である。

本発明の第3は前記官能基含有含フッ素重合体と耐熱性熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

つまり、本発明の熱可塑性樹脂組成物は

(D) 官能基含有含フッ素ポリマー0.1～99%（重量%、以下同様）と

(E) 150℃以上の結晶融点またはガラス転移点を有する耐熱性熱可塑性樹脂1～99.9%を混合してえられるブレンド物

からなるものであって該官能基含有含フッ素ポリマー(D)として本発明の請求項1に示される含フッ素重合体から選ばれる1種以上のものが用いられる。

耐熱性熱可塑性樹脂と含フッ素ポリマーのブレンドを行う際、含フッ素ポリマーに本発明の官能基含有含フッ素重合体を用いることにより従来の方法ではえられな

(66)

った、均質な成形品を容易に与える組成物を提供できる。

官能基含有含フッ素ポリマー（D）は本発明の請求項1で表わされる含フッ素重合体である。官能基含有含フ
5 ッ素ポリマー中の官能基は、ブレンドする耐熱性熱可塑性樹脂（E）の種類により主として選択されるがとくに熱可塑性樹脂（E）との反応性が高いヒドロキシ基（請求項4の重合体）、カルボキシ基（請求項5の重合体）、カルボキシエステル基（請求項6の重合体）、グリシジル
10 ル基（請求項7の重合体）を有するものが好ましく用いられる。

官能基含有含フッ素ポリマー（D）中の官能基濃度は熱可塑性樹脂（E）の種類や、（D）と（E）との組成割合、目的、用途により自由に選ぶことができるが、組
15 成物の耐熱性、耐薬品性、機械的物性など特性上の理由により、過剰な官能基濃度は望ましくなく、熱可塑性樹脂とブレンドする際に分散状態を改良するために最小限必要な量を含んでいればよく、官能基含有含フッ素ポリマー（D）中の全使用モノマーに対して、官能基含有含
20 フッ素単量体（A）の含有率が好ましくは0.01～30モル％、とくに好ましくは0.05～15モル％である。

官能基含有含フッ素ポリマー（D）は、ブレンドする耐熱性熱可塑性樹脂（E）の種類、組成物および成形体の使用目的、用途によって適宜選択できるが好ましいものは以下の条件を満たすものである。
25

1）一般に耐熱性熱可塑性樹脂（E）の熔融混練温度は、200～380℃の範囲のものが多く、良好な分散状態をうるためには含フッ素ポリマー（E）は、380℃以下で溶

(67)

融するものが好ましく、とくに350℃以下で熔融するものが好ましい。それにより熱可塑性樹脂およびブレンド時の混練温度を広範囲に選択できる。

- 2) 含フッ素ポリマー(D)自体が高温での混練や成形に耐えうる熱安定性(耐熱性)を有している必要がある。混練時わずかに分解しても効果が認められる限りやむをえないが、低くとも200℃、好ましくは250℃以上の耐熱性を有するべきである。耐熱性は主として使用するモノマーの種類とその組成比に依存する。エチレン、プロピレン、イソブチレン以外のハイドロカーボン系モノマー、たとえば、アルキルビニルエーテルやアルキルビニルエステル、アリアル化合物を使用するばあい、これらのポリマー中における割合を20モル%以下にとどめることが好ましく、とくに10モル%以下とすることが推奨される。

本発明における耐熱性は空気中における熱天秤の測定(10℃/分昇温)で1%重量減の温度を意味する。

- 3) 含フッ素ポリマー自体の耐薬品性・耐油性、耐溶剤性が高く、熱可塑性樹脂(E)とのブレンド組成物に対して、それらの特徴を付与することができる能力をもっていることが必要である。

これらの条件を満たすための好ましい含フッ素ポリマー(D)としては、まずひとつは本発明の請求項13で示されるテトラフルオロエチレン(またはクロロトリフルオロエチレン)を主成分とする官能基含有含フッ素共重合体であり、そのなかでも、いわゆるFEP、PFA、E(C)TFEに官能基含有モノマーを導入したものが好ましく、とくに好ましくは、PFA、E(C)TFEタ

(68)

イブの官能基含有含フッ素共重合体、もっとも好ましくは、請求項16に示したような組成のエチレンーテトラフルオロエチレン（またはクロロトリフルオロエチレン）系共重合体である。

- 5 含フッ素ポリマー（D）のもつ第2の好ましいものは、請求項11に示したようなフッ化ビニリデン系の官能基含有含フッ素重合体であり、詳しくは、請求項14のようなP V d Fに官能基を導入したもの、請求項15に示すようなフッ化ビニリデンを主成分とした共重合体に官能基を
10 導入したものが好ましく、とくに好ましくは、請求項14のP V d Fタイプの含フッ素重合体および請求項18に示したような組成のつまりフッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンークロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン、
15 フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンといった官能基含有含フッ素共重合体である。

- また、本発明における官能基含有含フッ素ポリマーは、
20 使用するモノマーの種類とその組成比により樹脂、エラストマーのいずれの性状でもありうる。樹脂、エラストマーの区別は後者が室温より低いガラス転移温度を有する程度の意味であり、ブレンドの目的によりいずれかが選択できる。熱可塑性樹脂の耐衝撃性改良やエラストマー
25 性状のブレンド物をうる目的のばあい、エラストマー性の官能基含有含フッ素ポリマーを用いる。

本発明の含フッ素ポリマー（D）のなかで前記目的を達成することができるもっとも好ましい官能基含有含フ

(69)

ッ素エラストマーは、請求項17で示される組成のテトラフルオロエチレンを主成分とする含フッ素共重合体、請求項19で示される組成のフッ化ビニリデンを主成分とする含フッ素共重合体である。

- 5 本発明における官能基含有含フッ素ポリマーの分子量は、通常数百万以上の高分子量といわれるPTFEを除く一般的な含フッ素樹脂や含フッ素エラストマーと同程度であり、数平均分子量で2,000～1,000,000である。低すぎる分子量は組成物の耐熱性を損なったり、組成比によ
- 10 っては機械的物性を低下させる。一方、高すぎる分子量は成形性が低下するため好ましくない。好ましい分子量は数平均分子量5000～750000程度でありとくに好ましくは10000～500000程度である。

- 本発明において、官能基含有含フッ素ポリマー(D)
- 15 は、結晶融点またはガラス転移温度が150℃以上の熱可塑性樹脂(E)とブレンドされる。熱可塑性樹脂としては、たとえばポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、芳香族ポリエステル、芳香族ポリエステルアミド、芳香族アゾメチン、ポリアリー
- 20 レンサルファイド、ポリサルホンおよびポリエーテルサルホン、ポリケトンおよびポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリメチルペンテン、ポリエーテルニトリルなどである。

そのなかでも好ましいものは、

- 25 1) 熱可塑性樹脂(E)単体の耐熱性が高いものである。
- つまり、含フッ素ポリマーとブレンドの際組成物の熱安定性を低下させないことが必要であり、

また、熱可塑性樹脂(E)自身の耐熱性が高いため

(70)

に、(E)の耐衝撃性や耐薬品性を改良する目的で、一般的な改質剤、添加剤を用いると、組成物の耐熱性が低下してしまい、耐熱性の高い含フッ素ポリマーの添加が望まれているような樹脂、

5 2) 機械的強度、寸法安定性に優れているもので、フッ素樹脂のそれらを改質できるもの、

3) 成形性に優れたもので含フッ素ポリマーとの組成物に優れた加工性を与えうるもの、

であり、たとえば芳香族ポリエステル、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリーレンサルファイド、ポリケ
10 トン、ポリエーテルニトリル、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリサルホン、ポリエーテルイミド、ポリイミドなどは本発明の好ましい対象である。

さらに具体的には、一般的に耐熱性、耐薬品性を損な
15 わずに耐衝撃性の改良が強く望まれているポリアリーレンサルファイドや、自動車部品用材料として使用される際に、耐溶剤性、とくに耐ガソール性などの改良が望まれているポリアミド、添加によりフッ素ポリマーの成形性、機械的物性の向上が期待できる芳香族ポリエステル、そのなかでもとくに高弾性率で成形加工性や寸法安
20 定性に優れているため、フッ素ポリマーとの相溶性を向上させることにより、フッ素ポリマーの機械的物性、成形性、寸法安定性、荷重たわみ温度の大巾なる向上を期待できる異方性溶融相を形成する液晶ポリエステルがと
25 く好ましい対象としてあげることができる。

一方、本発明の官能基含有含フッ素ポリマー(D)と熱可塑性樹脂(E)との反応性を考慮したばあい、ポリフェニレンサイファイドは、チオレート基(またはチオー

(71)

ル基)を、ポリアミドはアミノ基とカルボキシ基、アミド結合、芳香族ポリエステルはヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル結合を含み本発明の含フッ素ポリマー(D)中の官能基との反応の可能性が高く、その意味でも好ましい対象である。

本発明における官能基含有含フッ素ポリマー(D)における官能基は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボキシエステル基、グリシジル基である。一般的にこれらの官能基は、耐熱性熱可塑性樹脂(E)が芳香族ポリエステルのはあいには主鎖のエステル結合や末端のヒドロキシ基、カルボキシ基、ポリアミド(PA)のはあいには主鎖のアミド結合や末端のアミノ基、カルボキシ基、ポリアリレンサルファイドのはあいには末端のチオレート基(またはチオール基)との反応性が高い。つまり官能基含有含フッ素ポリマー(D)と熱可塑性樹脂(E)とを熔融混練することにより、えられた組成物は

(1) 官能基含有含フッ素ポリマー(D)の官能基が熱可塑性樹脂(E)の主鎖や末端の一部と反応した反応生成物

(2) 含フッ素ポリマー(D)の一部と熱可塑性樹脂(E)の一部が(1)と同様な化学反応を起こし、その反応生成物が未反応物を含む組成物の相溶性改質剤として作用してできた組成物

(3) とくに、化学反応を起こさずとも含フッ素ポリマーへ官能基を導入することにより熱可塑性樹脂(E)との界面親和性や界面接着性を改質された組成物のいずれかの形で存在しうるものと推定される。

以上のように官能基含有含フッ素ポリマー(D)と熱

(72)

可塑性樹脂 (E) とのブレンドにより互いに良好な分散性がえられるメカニズムは明瞭ではないが、このことにより本発明が限定されるものではない。

5 本発明の官能基含有含フッ素ポリマーとの親和性あるいは反応性を高めるため、熱可塑性樹脂 (E) を常法にしたがい変性することも本発明から排除されるものではない。

また、本発明の樹脂組成物には、熱可塑性樹脂 (E) と官能基含有含フッ素ポリマー (D) 以外のポリマー成分 (F) を含むことができる。

(F) の好ましい成分は本発明の請求項 1 に示すような含フッ素重合体から (A) の官能基含有含フッ素モノマー、その他官能基含有モノマーを除いた官能基をもたない含フッ素ポリマーであり、(F) のとくに好ましいものとしては、

(1) P T F E (T F E と共重合可能な含フッ素オレフィンを含む) や、T F E / パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体 (P F A) 、T F E / H F P 共重合体 (F E P) 、T F E / パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) / H F P 三元共重合体のようなパーフルオロ系フッ素樹脂またはエラストマー、

(2) 通称 E T F E や E C T F E の名で知られるエチレン対 T F E および / または C T F E のモル組成比が 2 対 3 ~ 3 対 2 であり、かつそれらと共重合しうる第 3 の含フッ素モノマーがエチレンと T F E および / または C T F E モノマー全量に対して 0 ~ 15 モル % 含まれる樹脂状共重合体、あるいはエチレンが約 40 ~ 90 モル

(73)

%、T F E および / または C T F E が約 0.1 ~ 20 モル %、
 第 3 の含フッ素モノマーが約 10 ~ 60 モル % の組成のエ
 ラストマー状共重合体、第 3 の含フッ素モノマーとし
 ては、 $\text{CH}_2 = \text{CZ}^7(\text{CF}_2)_{k''}\text{Z}^8$ (Z^7 は H または
 5 F 、 Z^8 は H または F 、 k'' は 1 ~ 10 の整数)、 CF_2
 $= \text{CF}(\text{CF}_2)_{l''}\text{Y}^4$ (Y^4 は H、 F 、 l'' は 1 ~ 10
 の整数)、 $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_{m''}\text{Y}^5$ (Y^5 は H、
 F 、 m'' は 1 ~ 6 の整数)、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)_2$ で示
 される少なくとも 1 種が用いられる、およびテトラフ
 10 ルオロエチレン / プロピレン共重合体、たとえばテト
 ラフルオロエチレン 40 ~ 70 モル %、プロピレン 30 ~ 60
 モル % からなるエラストマー状の共重合体、

(3) P V D F および V D F 系共重合体 (V D F と T F E、
 C T F E、H F P、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)_2$ または $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{O}$ などの含フッ素オレフィンから選ばれた少なく
 15 とも 1 種の含フッ素オレフィンとの樹脂状あるいはエ
 ラストマー状共重合体) であり、V D F / H F P 共重
 合体、V D F / C T F E 共重合体、V D F / T F E /
 H F P または C T F E の三元共重合体は、通常 V D F
 20 が約 20 ~ 80 モル %、かつ T F E が約 40 モル % 未満、H F P
 が約 10 ~ 60 モル %、C T F E が約 15 ~ 40 モル % の範囲
 でエラストマーとなる。

(4) その他として、ポリクロロトリフルオロエチレン
 (P C T F E)、ポリ(フルオロアルキル- α -置換
 25 アクリレート) (置換基は水素原子またはメチル基、
 フッ素原子、塩素原子) などの含フッ素樹脂またはエ
 ラストマー

があげられる。

(74)

すなわち、官能基含有含フッ素ポリマー（D）と熱可塑性樹脂（E）および前記官能基を含まない含フッ素ポリマー（F）の3成分の組成物においては、その組成物中の官能基含有含フッ素ポリマー（D）と熱可塑性樹脂（E）の一部分との反応生成物が、その他の官能基を含まない含フッ素ポリマー（F）と熱可塑性樹脂（E）との部分に対して相溶性改質剤として作用することができる。言い換えると、含フッ素ポリマー（F）と熱可塑性樹脂（E）とをブレンドするにあたって、官能基含有含フッ素ポリマー（D）を添加し、熔融ブレンドすることにより、組成物中に相溶化剤が形成され、単なる含フッ素ポリマー（F）と熱可塑性樹脂（E）とのブレンド物ではえられない分散性、さらに機械的物性、耐薬品性などを組成物にあたうることができる。

したがって、これらの組成物中において分散性改良のため添加する官能基含有含フッ素ポリマー（D）は、官能基を含まない含フッ素ポリマー（F）と相溶性の高いものが好ましい。

たとえば、含フッ素ポリマー（F）として前記（1）のパーフルオロ系フッ素樹脂またはエラストマーから選ばれる含フッ素ポリマーと熱可塑性樹脂（E）とブレンドするばあいと同じく前記（1）に示すようなパーフルオロ系フッ素樹脂またはエラストマーから選ばれる組成に官能基を導入した官能基含有含フッ素ポリマーを、また含フッ素ポリマー（F）を前記（2）のエチレン／テトラフルオロエチレン（またはクロロトリフルオロエチレン）系重合体、プロピレン／テトラフルオロエチレン共重合体のグループの中から選び、熱可塑性樹脂（E）

(75)

とブレンドするばあい、同じく(2)のグループの中から選ばれる組成に官能基を導入したものを、また、含フッ素ポリマー(F)を前記(3)のフッ化ビニリデン系重合体のグループから選び、(E)とブレンドするばあいは、請求項11に示すようなフッ化ビニリデンを主成分とする官能基含有含フッ素重合体から選ばれるものをそれぞれ添加するのが分散性向上の効果のうえでもっとも好ましい。

含フッ素ポリマー(F)と熱可塑性樹脂(E)とのブレンドに際し分散性向上に効果的な官能基含有含フッ素ポリマー(D)の添加量は、含フッ素ポリマー(F)、熱可塑性樹脂(E)のそれぞれの種類や混合比、目的などによって異なるが、一般的には、組成物全体に対して0.5~50重量%であり、好ましくは0.5~30重量%であり、とくに1~20重量%で充分効果的である。

官能基含有含フッ素ポリマー(D)と熱可塑性樹脂(E)または前記組成にさらに官能基を含まない含フッ素ポリマー(F)を加えた3成分でのブレンドは少なくとも熱可塑性樹脂の結晶融点またはガラス転移温度以上の溶融・流動状態で行なうことが必要である。ブレンド中、官能基含有含フッ素ポリマーも溶融状態であることが望ましいが、溶融粘度が高いか架橋性である理由で非溶融性を保持していてもよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、請求項1で示すような官能基含有含フッ素ポリマー(D)と、150℃以上の結晶融点またはガラス転移温度を有する熱可塑性樹脂(E)を混合してなるものであってその組成は(D)0.1~99%、(E)1~99%である。

(76)

- このうち (D) 0.1~40%、(E) 60~99.9% とするばあいには、多くの熱可塑性樹脂の欠点である耐衝撃性、摺動性、耐薬品性、成形性などの性質がフッ素ポリマーによって改質できる。また、(D) 40~99%、(E) 1~60% とするばあいには、フッ素ポリマーの強度、荷重たわみ温度、成形性、寸法安定性が熱可塑性樹脂によって改質できる。樹脂組成物の重量比で、(D) が0.1% 未満のばあいおよび (E) が1% 未満のばあいには、前記改質効果は不満足なものになる。
- 10 官能基含有含フッ素ポリマーの組成物中での含量およびその種類は官能基の種類、濃度、基本成分、分子量などで異なるので、一様に決定できるものでなく、前記の範囲内でブレンドする熱可塑性樹脂の種類やブレンドの目的に応じて選択する。
- 15 本発明の好ましい樹脂組成物は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、グリシジル基を含有する含フッ素ポリマーとポリアリーレンサルファイドまたはポリアミドまたは芳香族ポリエステルまたはポリカーボネートからなる組成物である。
- 20 ポリアリーレンサルファイドは耐熱性、機械的特性に優れているがとくに耐衝撃性が劣る性質がある。ポリアリーレンサルファイドと官能基含有含フッ素ポリマー (D) とのブレンドのばあい含フッ素ポリマー (D) としてはポリフェニレンサルファイドの末端のチオレート基 (ま
- 25 たはチオール基) との反応性の高いヒドロキシル基を含有するもの (請求項4の重合体)、グリシジル基をもつ (請求項7の重合体) 含フッ素ポリマーが分散性を向上させるうえで好ましく、そのなかでもエラストマー状の

(77)

含フッ素ポリマーが耐衝撃性向上の面でとくに好ましい。

含フッ素エラストマー中の官能基量は、含フッ素エラストマーやポリアリーレンサルファイドの種類および混合比などによって異なるが、含フッ素エラストマーの使用モノマーのモル数に対して、0.01～30モル%、好ましくは0.01～20モル%、とくに好ましくは0.05～10モル%程度である。

官能基含有エラストマーの具体例として、請求項19で示したような組成のフッ化ビニリデン系の含フッ素重合体のうち、官能基が、ヒドロキシル基またはグリシジル基のもの、または請求項17で示したような組成のテトラフルオロエチレンを主成分とした含フッ素重合体のうち、官能基がヒドロキシル基またはグリシジル基のものが好ましくあげられる。なかでもフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体ヒドロキシル基またはグリシジル基を導入したものがとくに好ましくあげられる。

本発明で用いるPPSとしては、特公昭45-3368号公報に記載されているような公知の方法によりえられたものであればとくに制限はないが、式：



で示される繰り返し単位を70モル%以上含むものが好ましい。さらに、繰り返し単位としてp-フェニレンスルフィド単位を70モル%以上含有するPPSがとくに好適に用いられる。この際、残りの繰り返し単位としては共重合可能な単位であれば制限はなく、たとえばo-フェ

(78)

ニレンスルフィド単位、*m*-フェニレンスルフィド単位、ジフェニルスルフィドエーテル単位、ジフェニルスルフィドスルホン単位、ジフェニルスルフィドケトン単位、ビフェニルスルフィド単位、ナフタレンスルフィド単位、
5 3官能フェニレンスルフィド単位などがあげられる。これらの共重合体は、ブロック共重合されていてもランダム共重合されていてもよい。

好ましいPPSの具体例としては、ポリ(*p*-フェニレンスルフィド)、ポリ(*p*-フェニレンスルフィド)
10 -ポリ(*m*-フェニレンスルフィド)ブロック共重合体、ポリ(*p*-フェニレンスルフィド)-ポリスルホンブロック共重合体、ポリ(*p*-フェニレンスルフィド)-ポリフェニレンスルフィドスルホン共重合体があげられる。

また直鎖状のものであっても、酸素共存下酸素架橋させたものであっても、また不活性ガス雰囲気下、加熱処理を施したものであってもかまわないし、さらにこれらの構造の混合物であってもかまわない。

また、本発明で用いられる官能基含有含フッ素ポリマーとの相溶性をさらに高めるため反応性の高い官能基をPPS
20 中に導入してもよい。導入される官能基としては、アミノ基、カルボン酸基、水酸基などが適当であり、その導入方法としてはこれら官能基を含有するハロゲン化芳香族化合物を共重合する方法やPPSと官能基を含有する低分子量化合物との高分子反応により導入する方法など
25 があげられる。

また、前記PPSは、脱イオン処理（酸洗浄や熱水洗浄など）を行なうことによりナトリウムイオンを低減させたものであってもよい。

(79)

官能基含有含フッ素エラストマーとポリアリーレンサルファイドの組成は、官能基含有含フッ素エラストマー 0.1～40%とポリアリーレンサルファイド 60～99.9%の範囲で
5 使用できるが、とくに好ましくは官能基含有含フッ素エラストマー 5～30%、ポリアリーレンサルファイド 70～95%である。官能基含有含フッ素エラストマーが 5%未満のばあいでは十分な耐衝撃性の改良が行なえず、逆に 30%を超えると機械的強度の低下が著しくなる。

前記のようにしてえられたポリフェニレンサルファイドと官能基含有含フッ素ポリマーからなる組成物は単に
10 官能基を含まない含フッ素ポリマーをブレンドしただけではえられないような優れた機械的特性、とくに耐衝撃性を成形品に与えることができる。

また含フッ素ポリマーが本来有する耐熱性、耐薬品性、
15 摺動性、ポリフェニレンスルフィドが本来有する耐熱性、機械特性を兼ね供えることができるため、耐熱性、電気特性を利用した電気・電子部品、摺動性を利用した自動車用部品、耐薬品性を利用した化学プラント用パイプ、バルブポンプ用ギヤ部品などの成形材料としてとくに有
20 用である。

ポリアミド樹脂は高強度、高靱性、加工性に優れホース、チューブ、パイプなどに広く用いられている。一方、
一般に耐油性にも優れているがアルコール系の溶剤に対して弱くとくに低級アルコールを含むガソリンを用いた
25 ばあいの耐油性（耐ガソホル性）がわるくなり、体積膨潤や燃料透過が大きくなり強度低下などの材料劣化を起こす。

本発明の官能基含フッ素ポリマー（D）をポリアミド

(80)

樹脂とブレンドすることにより、また含フッ素ポリマー（F）とポリアミド樹脂とのブレンド物に官能基含有含フッ素ポリマー（D）を添加することにより、前記ポリアミド樹脂の耐溶剤性、耐ガソール性を改良した組成物をうることができる。

官能基含有含フッ素ポリマー（D）とポリアミドとの組成物において含フッ素ポリマー（D）としては、ポリアミドの主鎖のアミド結合、末端のアミノ基、カルボキシル基のいずれかに反応性が高いと考えられるカルボキシル基をもつもの（請求項5の重合体）またはグリシジル基をもつ（請求項7の重合体）含フッ素ポリマーが好ましい。官能基量は含フッ素ポリマー、ポリアミド樹脂それぞれの種類や混合割合、目的などにより異なるが含フッ素ポリマーの使用モル数に対して0.01～30モル%好ましくは0.01～20モル%とくに好ましくは0.05～10モル%程度である。

官能基含有含フッ素ポリマー（D）としては、使用目的、用途により、樹脂状、あるいはエラストマー状の重合体のどちらでも選択できる。樹脂状の含フッ素ポリマーのばあいには、熱溶融可能なものであれば限定されないが、その中でも、ポリアミドと溶融混練して組成物を製造する際の組成物中のポリアミドの熱劣化を防ぐために比較的融点の低い、すなわち融点が300℃以下、なかでも280℃以下の含フッ素重合体がとくに好ましい。具体的には、請求項16で示された組成のエチレン-テトラフルオロエチレン（またはクロロトリフルオロエチレン）共重合体のうち官能基がカルボキシル基またはグリシジル基のもの、請求項11のフッ化ビニリデン系重合体のうち官能基

(81)

がカルボキシル基またはグリシジル基のものが好ましい。

フッ化ビニリデン系重合体のさらに詳しくは請求項14の
P V d F、請求項18で示された組成のフッ化ビニリデ
ン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデ
ン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデ
ン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニ
リデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチ
レン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチ
レン-クロロトリフルオロエチレン共重合体のそれぞれ
10 にカルボキシル基またはグリシジル基を導入したものが
好ましくあげられる。

また、エラストマー状の含フッ素ポリマーとしてはカ
ルボキシル基およびグリシジル基を含有した請求項17で
示されるようなテトラフルオロエチレンを主成分とする
15 共重合体、請求項19で示されるようなフッ化ビニリデン
共重合体がそれぞれ好ましくあげられる。

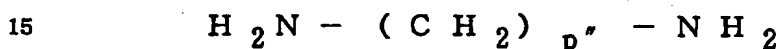
また、官能基を含まない含フッ素ポリマー（F）とポ
リアミド樹脂とのブレンドの際に官能基含有含フッ素ポ
リマー（D）を添加することによっても、分散性、耐薬
20 品性を改良した組成物をうることができる。組成物の組
合わせの具体例としては、E T F E（またはE C T F E）
とポリアミドとのブレンド物にカルボキシルまたはグリ
シジル基含有の請求項16の重合体を添加した組成物、P V d F
とポリアミド樹脂とのブレンド物に請求項11で示される
25 フッ化ビニリデン系重合体のなかから選ばれる、カルボ
キシルまたはグリシジル基をもつ重合体を添加した組成
物、フッ化ビニリデンを必須とし、テトラフルオロエチ
レン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロ

(82)

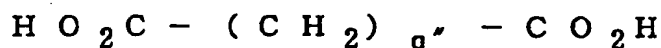
エチレンから選ばれた少なくとも1種からなる樹脂状またはエラストマー状のフッ化ビニリデン系重合体とポリアミドのブレンド物に請求項11で示されるフッ化ビニリデン系重合体のなかから選ばれるカルボキシル基または
 5 グリシジル基をもつ重合体を添加した組成物が好ましく掲げられる。

官能基を含まない含フッ素ポリマー (F) とポリアミドとのブレンド物に官能基含有含フッ素ポリマー (D) を添加した組成物において分散性、相溶性の向上に効果
 10 的な (D) の含有量は含フッ素ポリマー (F) やポリアミドの種類や混合割合などによって異なるが一般的には組成物全体に対し0.5～50%、好ましくは0.5～30、とくに好ましくは1～20%である。

ポリアミド樹脂は、通常下記式



(式中、 p'' は3～12の整数) により示される線状ジアミンと下記式



(式中、 q'' は2～12の整数) により示される線状カル
 20 ボン酸との縮合により製造されたものや、ラクタムの開環重合により製造されたものが使用できる。これらのポリアミドの好ましい例としては、ナイロン6, 6、ナイロン6, 10、ナイロン6, 12、ナイロン4, 6、ナイロン3, 4、ナイロン6, 9、ナイロン6、ナイロン
 25 12、ナイロン11、ナイロン4などがある。またナイロン6 / 6, 10、ナイロン6 / 6, 12、ナイロン6 / 4, 6、ナイロン6 / 12、ナイロン6 / 6, 6、ナイロン6 / 6, 6 / 6, 10、ナイロン6 / 4, 6 / 6,

(83)

6、ナイロン 6 / 6、6 / 6、12、ナイロン 6 / 4、6 / 6、10、ナイロン 6 / 4、6 / 12 などの共重合ポリアミド類も使用される。

さらにナイロン 6 / 6、T (T はテレフタル酸成分)、
5 テレフタル酸、イソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸とメタキシレンジアミンまたは脂環族ジアミンからえられる半芳香族ポリアミド類、メタキシレンジアミンと前記線状カルボン酸からえられるポリアミド類をあげることができる。

- 10 前記のような官能基含有含フッ素ポリマー (D) とポリアミドからなる組成物または官能基を含まない含フッ素ポリマー (F) とポリアミドとのブレンド物に官能基含有含フッ素ポリマー (D) を添加した組成物は、単に官能基を含まない含フッ素ポリマーをブレンドしただけ
15 ではえられないような、耐薬品性、低温耐衝撃性、機械的特性を成形品に与えることができ、とくにアルコール (たとえばメタノール、エタノールなど) メチルエーテルなどを含む改質ガソリン、酸などに対する優れた耐薬品性、不透過性を有する材料として有用で
20 あり、成形体たとえばホース、チューブ、パイプ、シール、ガスケット、パッキング、シート、フィルムなどに有用である。また、とくにガソリン、メタノール混合ガソリンに対する耐薬品性や不透過性を要求される自動車部品、たとえば燃料配管ホース、チューブ、ガスケット
25 などに有用な材料となりうる。

P T F E、F E P、P F A などのパーフルオロ系フッ素樹脂や、E T F E、E C T F E、P V d F、フッ化ビニリデン系共重合体 (たとえばフッ化ビニリデン-テト

(84)

ラフルオロエチレン共重合体など) といったフッ素樹脂は、一般に耐熱性、耐薬品性、耐候性、電気特性などに優れているが結晶性の耐熱性熱可塑性樹脂に比べて機械的特性、荷重たわみ温度で示される物理的耐熱性、寸法安定性などに劣るばあいが多い。

これら従来の含フッ素樹脂にかえて本発明の官能基含有含フッ素樹脂 (D) を用い、耐熱性熱可塑性樹脂 (E)、その中でもとくに芳香族ポリエステルまたはポリカーボネートをブレンドすることにより、また従来の含フッ素樹脂 (F) と芳香族ポリエステルまたはポリカーボネートをブレンドする際、官能基含有含フッ素ポリマー (D) を添加することによりフッ素樹脂単体がもつ機械的特性、荷重たわみ温度、寸法安定性を改良した組成物をうるることができる。

芳香族ポリエステルまたはポリカーボネートと官能基含有含フッ素ポリマー (D) との組成物において含フッ素ポリマー (D) としては、ヒドロキシ基、またはカルボキシルエステル基、グリシジル基をもつものが好ましくそのなかでも、芳香族ポリエステルの主鎖のエステル基またはポリカーボネートの主鎖のカーボネート基とエステル交換反応が起こりやすいと考えられる、ヒドロキシ基 (請求項 4 の重合体) カルボキシルエステル基 (請求項 6 の含フッ素重合体) をもつ含フッ素ポリマーがとくに好ましい。ヒドロキシ基、カルボキシルエステル基またはグリシジル基の含有量は、芳香族ポリエステル、ポリカーボネートの種類、含フッ素ポリマーの種類、組成比などにより異なるが、官能基含有含フッ素ポリマー中の全使用量に対して 0.01~30モル%、好ましくは 0.01

(85)

～20モル%とくに好ましくは0.05～10モル%程度である。

官能基含有含フッ素ポリマーと芳香族ポリエステルまたはポリカーボネートの2成分の組成物のばあい、官能基含有含フッ素ポリマーとしては、目的や用途によって種々選択できるが、PTFE、FEP、PFA、ETFE、ECTFE、PVdF、フッ化ビニリデン系共重合体(VdF-TFE共重合体など)樹脂、PCTFEなどの重合体のそれぞれにヒドロキシ基またはカルボキシルエステル基を導入したものが好ましく、その中でもPFA、ETFE、ECTFE、PVdF、PCTFEのそれぞれにヒドロキシ基またはカルボキシルエステル基を導入したものが、とくに好ましく、それぞれ相当するフッ素樹脂単体がもつ機械的特性、荷重たわみ温度、寸法安定性、成形性をより効果的に改良することができる。

官能基含有含フッ素ポリマー(D)と芳香族ポリエステルまたはポリカーボネートとの2成分による組成物において、含フッ素ポリマーの機械的特性、荷重たわみ温度、寸法安定性、成形性の改良に効果的な組成は、官能基含有含フッ素ポリマー(D) 50～99%、芳香族ポリエステルまたはポリカーボネート(E) 1～50%、好ましくは(D) 60～97%、(E) 3～40%である。

前記のような従来の含フッ素樹脂(F)と芳香族ポリエステルまたはポリカーボネートのブレンドの際に本発明の官能基含有含フッ素ポリマー(D)を添加する3成分の組成物のばあい、添加する官能基含有ポリマー(D)は、組成物中の官能基をもたない含フッ素樹脂(F)と相溶性の高いものが好ましく選択され、具体的な組成物の組み合わせとしては、パーフルオロ系フッ素樹脂(た

たとえば P T F E、F E P、P F A など) と芳香族ポリエステルまたはポリカーボネートとのブレンド物にパーフルオロ系フッ素樹脂から選ばれる重合体にヒドロキシル基またはカルボキシルエステル基を導入した含フッ素ポリマーを添加した組成物、E T F E (または E C T F E) と芳香族ポリエステルまたはポリカーボネートとのブレンド物に、請求項 16 で示されるような組成のヒドロキシル基、またはカルボキシルエステル基含有エチレン/テトラフルオロエチレン (またはクロトリフルオロエチレン) 共重合体を添加した組成物、P V d F またはフッ化ビニリデン系共重合体樹脂と芳香族ポリエステルまたはポリカーボネートとのブレンド物に請求項 14 および 15 に示したような、フッ化ビニリデンを主成分とする重合体から選ばれるヒドロキシル基またはカルボキシルエステル基含有のフッ化ビニリデン系重合体 (このばあい樹脂状またはエラストマー状のどちらであってもよい) を添加した組成物がとくに好ましくあげられる。

従来の含フッ素樹脂と芳香族ポリエステルまたはポリカーボネートのブレンド物に官能基含有含フッ素ポリマー (D) を添加した組成物において分散性、相溶性の向上に効果的な該 (D) の含有量は、含フッ素樹脂や芳香族ポリエステル、ポリカーボネートの種類や混合割合により異なるが一般的には組成物全体に対して、0.5~50% 好ましくは 0.5~30%、とくに好ましくは 1~20% である。

含フッ素樹脂 (F) と芳香族ポリエステルまたはポリカーボネート (E) のブレンド物に官能基含有含フッ素ポリマー (D) を添加した 3 成分による組成物において、含フッ素ポリマーの機械的特性、荷重たわみ温度、寸法

(87)

安定性、成形性の改良に効果的な組成は、官能基含有含フッ素ポリマー（D）0.5～50%、芳香族ポリエステルまたはポリカーボネート（E）1～50%、残部が含フッ素樹脂（F）（ただし、（D）と（F）との合計量が50～
5 99%）、好ましくは（D）1～30%、（E）3～40%、残部が（F）（ただし、（D）と（F）との合計量が60～97%）である。

本発明の官能基含有ポリマー（D）のなかでエラストマー状の含フッ素重合体と熱可塑性樹脂（E）を溶解ブ
10 レンドすることにより部分的に化学反応が生じ、（D）と（E）のある特定の組成比範囲において、熱可塑性エラストマー組成物をうることができる。具体的には、本発明の官能基含有含フッ素ポリマーとしてとくにヒドロキシル基含有またはカルボキシルエステル基含有含フッ
15 素エラストマーに芳香族ポリエステルまたはポリカーボネートとある特定の組成比範囲で熔融ブレンドすることにより部分的にエステル交換反応により化学反応し、熱可塑性として高温流動性とエラストマーとしてのゴム弾性をあわせもった熱可塑性エラストマー組成物をうるこ
20 とができる。この熱可塑性エラストマー組成物においてヒドロキシルまたはカルボキシルエステル基含有エラストマーは、請求項17に記載されている組成のテトラフルオロエチレンを主成分とした重合体、請求項19に記載されている組成のフッ化ビニリデンを主成分とした重
25 合体がとくに好ましく用いられ、ヒドロキシ基またはカルボキシルエステルの含有量は、含フッ素エラストマーの全使用モノマーに対して0.01～30モル%、好ましくは0.01～20モル%、とくに好ましくは0.05～10モル%であ

(88)

る。

熱可塑性エラストマーとしての高温流動性とゴム弾性を合わせもつことができるヒドロキシまたはカルボキシルエステル基含有含フッ素エラストマーと芳香族ポリエステルまたはポリカーボネートとの混合割合は、ヒドロキシまたはカルボキシルエステル基含有含フッ素エラストマー50～99.9%、芳香族ポリエステルまたはポリカーボネート0.1～50%の組成物、とくに好ましくは、ヒドロキシまたはカルボキシルエステル基含有含フッ素エラストマー70～98%、芳香族ポリエステルまたはポリカーボネート2～30%である。また、この組成比範囲において、互いの混合比を選択することにより種々の硬度の熱可塑性エラストマーをうることができる。

ポリカーボネートはその機械的強度、耐衝撃性や耐候性などの特徴のため自動車あるいは建築分野に利用が広がっているが耐薬品性、とくに耐アルカリ性、耐溶剤性に劣る欠点をもつ。

ポリアミドの耐薬品性の改良と同様な方法でポリカーボネートに本発明の官能基含有含フッ素ポリマーのうち、ヒドロキシ基を有する含フッ素ポリマーをブレンドすることにより機械的物性を著しく低下させずに耐薬品性をより効果的に改良した組成物をうることができる。

本発明の組成物において用いる芳香族ポリエステルとしては、たとえばアジピン酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸などの二塩基酸とエチングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、1,4-

(89)

シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノール A などの
2 価アルコールとの縮合物（たとえばポリエチレンテレ
フタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ 1, 4
-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリ [2,
5 2-プロパンビス（4-フェニルテレノイソフタレート）]
など）および異方性溶融相を形成する芳香族ポリエステル
（液晶コポリエステル）などがあげられる。

また、本発明の組成物において用いられるポリカーボ
ネートはビスフェノール化合物とホスゲンまたは炭酸ジ
10 エステルとの反応によりえられるものである。ビスフェ
ノール化合物としては 2, 2-ビス（4-ヒドロキシフ
ェニル）プロパン（以下、ビスフェノール A と略す）が
とくに好ましいが、ビスフェノール A の一部または全部
を他のビスフェノール化合物で置換してもよい。ビスフ
15 ェノール A 以外のビスフェノール化合物としては、た
とえばハイドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロ
キシジフェニル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）アル
カン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロアルカン、
ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（4
20 -ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（4-ヒドロキ
シフェニル）ケトン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）
スルホン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフォ
キシド、またはこれらのアルキル置換体、アリール置換
体、ハロゲン置換体などがあげられる。

25 それらの中でも、液晶ポリエステルは、それ自体配向
により強度、弾性率などの機械的特性、荷重たわみ温度
などの熱的性質、寸法安定性などにもっとも優れた性能
をもち、溶融時には高流動性を示す。さらにそのほかの

(90)

ポリマーと溶融ブレンドすることにより組成物中で配向し、組成物に前記と同様な優れた特性を与えることができ、フッ素樹脂の機械的特性、荷重たわみ温度、寸法安定性、成形性の改良組成物や、熱可塑性エラストマー組成物をうるための最も好ましい対象となりうる。本発明に用いる液晶ポリエステルとしては、たとえば芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸の1種または2種以上、芳香族ジオール、脂環式ジオール、脂肪族ジオールの1種または2種以上、芳香族ヒドロキシカルボン酸の1種または2種以上から選ばれた成分で構成される液晶コポリエステルがあげられる。代表的な組み合わせとしては、たとえばパラヒドロキシ安息香酸、ビフェニルジオール、テレフタル酸を主成分とするもの（たとえば住友化学工業（株）製のエコノールE2000、E6000、E7000、日本石油化学（株）製のXydar RC/FC400、300、ポリプラスチック（株）製のベクトラCシリーズ、上野製薬（株）製のUENO LCP2000、出光石油化学（株）製の出光LCP300）、パラヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシナフトエ酸を主成分とするもの（たとえばアイ・シー・アイ・ジャパン（株）製のVICTREX SRP、上野製薬（株）製のUENO LCP1000、ポリプラスチック（株）製のベクトラAシリーズ、三菱化成（株）製のノバキュレートE324、出光石油化学（株）製の出光LCP300、ユニチカ（株）製のロッドランLC-5000）、パラヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、脂肪族ジオールを主成分とするもの（たとえば三菱化成（株）製のノバキュレートE310、出光石油化学（株）製の出光LCP100、

(91)

ユニチカ（株）製のロッドラン LC-3000、イーストマンコダック（株）製の X7G）などがあげられる。

本発明の官能基含有含フッ素エラストマーとこれらの液晶ポリエステルとをブレンドすることにより熱可塑性エラストマー組成物をうるばあいはとくに官能基含有含フッ素エラストマーの耐熱性を考慮して、比較的熔融温度の低いパラヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシナフトエ酸を主成分とするもの、またはパラヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、脂肪族ジオールを主成分とするものが好ましい。

前記のようにしてえられた本発明の芳香族ポリエステルまたはポリカーボネートを含む含フッ素熱可塑性樹脂組成物のうち前記の含フッ素樹脂の機械的特性、荷重たわみ温度、寸法安定性および成形性を改良した組成物は、それに加えて含フッ素樹脂本来の優れた耐熱性、耐薬品性、電気特性を合わせもち、その結果、寸法安定性、耐熱性、電気特性を必要とする電気、電子部品、たとえばコネクター、チップ、キャリア、ソケット、プリント配線基板、電線被覆材、耐薬品性を必要とする半導体関連品とくに成形性、強度不足でフッ素樹脂単体では困難であった大型ウエハーバスケット、またはバルブ、ケミカルポンプ部品、耐熱性、摺動性などを必要とする機械関係たとえば自動車用燃料廻りの部品、ギヤ、軸受けなどにとくに有用な材料となりうる。

また、前記のヒドロキシ基またはカルボキシルエステル基含有含フッ素エラストマーと芳香族ポリエステルまたはポリカーボネートとからなる熱可塑性エラストマー組成物は、組成物に高温での流動性を与える芳香族ポリ

(92)

エステルまたはポリカーボネートの部分とゴム弾性を与える含フッ素エラストマーの部分が含フッ素エラストマーの官能基を介して化学結合し、含フッ素エラストマー成分が連続相を形成した組成物である。したがって、本
5 発明の組成物は従来の熱可塑性樹脂中への含フッ素エラストマーを動的加硫してえられる熱可塑性樹脂が連続相である熱可塑性エラストマー組成物に比べて耐熱性、耐薬品性にすぐれている。また加硫剤や添加剤を用いずに
10 熔融ブレンドするだけでえられる組成物であるために、それら不純物による耐薬品性の低下、溶出による汚染を防ぐことができる。

また、当然熱可塑性エラストマーとしての射出成形などによる成形性、リサイクル性をももっている。

したがって、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、
15 チューブ、薬栓、ガスケット、注射器などの医療・生化学分野、チューブ、Ｏリング、シール材などの半導体工業分野、耐熱電線被覆材、シール材などの電気・電子分野、ホース、シール材などの食品工業分野、燃料系ホース、チューブ、ガスケット、等速ジョイントブーツ、ラ
20 ックアンドピニオンブーツなどの自動車関連分野、耐圧ホース、ダイヤフラム、パッキング、ガスケット、ホースなどの化学工業分野、シーリング材などの建材分野などの用途に有用な材料である。

さらに本発明の樹脂組成物は、その効果を損なわない
25 範囲において、たとえばガラス繊維、カーボン繊維、アラミド繊維、グラファイトウイस्カー、チタン酸カリウムウイस्カー、塩基性硫酸マグネシウムウイस्カー、マグネシウムウイस्カー、ホウ酸マグネシウムウイस्カー、

(93)

炭酸カルシウムウイスキー、硫酸カルシウムウイスキー、酸化亜鉛ウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、アルミナウイスキー、炭化珪素ウイスキー、窒化珪素ウイスキー、ウォラスナイト、ゾノライト、セピオライト、
5 石膏繊維、スラグ繊維などの繊維状の強化剤、カーボン粉末、グラファイト粉末、炭酸カルシウム粉末、タルク、マイカ、クレイ、ガラスビーズなどの無機充填剤、ポリイミドなどの耐熱性樹脂、さらに二硫化モリブデンのような固体潤滑剤やその他の着色剤、難燃剤など通常使用
10 される無機または有機の充填剤は含んでいてもよく、その配合量は組成物全体の通常1～30%である。このとき、本発明の樹脂組成物に含まれる未反応の官能基が存在することによってこれらの充填効果が一層向上するばあいもある。

15 本発明で用いる溶融混合する装置としては、混合ロール、パンバリーミキサー、ブラベンダーミキサー、押出機などがあげられるが、なかでも押出機が、混練力がより大きく、ブレンド時に分散性の向上がより一層期待できる点で、また、組成物の製造時の生産性が良好である
20 点で好ましい。押出機としては、単軸または二軸以上のスクリーを有するものなどが使用できるが、特に二軸押出機を使用するのが、より混練力が大きいいためより分散性のよい組成物がえられる点で、また、混練力を自由に制御できる点で好ましい。

25

図面の簡単な説明

図1は、実施例11および12における表面張力を測定した図である。

(94)

図 2 は、実施例 55 でえられた成形品の切断面の走査式電子顕微鏡写真である。

図 3 は、実施例 56 でえられた成形品の切断面の走査式電子顕微鏡写真である。

5 図 4 は、比較例 10 でえられた成形品の切断面の走査式電子顕微鏡写真である。

図 5 は、比較例 11 でえられた成形品の切断面の走査式電子顕微鏡写真である。

10 図 6 は、実施例 66 ~ 68 および比較例 22 でえられた成形品の引張試験における応力 - 歪曲線である。

発明を実施するための最良の形態

つぎに、本発明の含フッ素オレフィン、含フッ素重合体の合成例および含フッ素重合体を用いた熱可塑性樹脂組成物の製造例を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

I. 官能基含有含フッ素単量体に関する具体例。

以下の具体例において以下の略字、記号を用いる。

R - 1 1 : トリクロロフルオロメタン、

N M R : 核磁気共鳴スペクトル、

20 I R : 赤外線吸収スペクトル、

M S : 質量スペクトル。

参考例 1 2, 2 - ジフルオロ - 3 - ヨードプロピオニ
ルフルオリド

(I C H ₂ C F ₂ C O F)

25 3 リットル 四ツ口フラスコの中にテトラグライム 1500ml
を入れ室温で攪拌を行いながらヨウ化ナトリウム 825 g を
完全に溶解させた。続いて冷却器に水を通してながら反応

(95)

温度を30～40℃の範囲でゆっくりと2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキセタン650gを滴下し、45分間で滴下を終了した。

反応混合物から、30mmHgの減圧下、38～40℃で蒸留することにより標記化合物2, 2-ジフルオロ-3-ヨードプロピオニルフルオリド1050gを回収した。沸点95～96℃。

参考例2 パーフルオロ-(6, 6-ジハイドロ-6-ヨード-2-トリフルオロメチル-3-オキサヘキサン酸)メチル

(ICH₂CF₂CF₂OOC(CF₃)FCOOCH₃)の合成

2リットル 四ツ口フラスコの中にセシウムフルオリド43g、テトラグライム6mlを参考例1でえられた2, 2-ジフルオロ-3-ヨードプロピオニルフルオリド400gを入れ攪拌下、内温を10℃とした。つづいてポンベよりヘキサフルオロプロピレンオキサイドをドライアイス冷却器で還流する速度で21時間流入させたのち、氷水で冷却を行ないながらメタノール300mlを加えた。反応生成物を数回水洗した後、蒸留により標記化合物、パーフルオロ-(6, 6-ジハイドロ-6-ヨード-2-トリフルオロメチル-3-オキサーヘキサン酸)メチルをえた。収量250g、沸点116～117℃(60mmHg)。

参考例3 パーフルオロ-(9, 9-ジハイドロ-9-ヨード-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサノナン酸)メチル

(ICH₂CF₂CF₂OOC-(CF₃)FCF₂OOC-(CF₃)FCOOCH₃)の合成

(96)

2 リットル 四ツ口フラスコにセシウムフルオライド
60 g、テトラグライム 10 ml および参考例 1 でえられた 2,
2-ジフルオロ-3-ヨードプロピオニルフルオライド
600 g を入れ攪拌下、内温を 10℃ とした。つづいてポンベ
5 よりヘキサフルオロプロピレンオキシドをドライアイ
ス冷却器で還流する速度で 30 時間流入させたのち、氷水
で冷却を行ないながらメタノール 500 ml を加えた。反応生
成物を数回水洗したのち、蒸留により標記化合物、パー
フルオロ- (9, 9-ジハイドロ-9-ヨード-2, 5
10 -ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサノナン酸)
メチルをえた。収量 116 g、沸点 100~101℃ (15 mmHg)。

参考例 4 パーフルオロ- (12, 12-ジハイドロ-
12-ヨード-2, 5, 8-トリストリフルオロ
メチル-3, 6, 9-トリオキサドデカン酸) メ
15 チル

($\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)$
 $\text{FCF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCOOCH}_3$ の合成)

参考例 3 と同様にしてえられた反応生成物を水洗後、
蒸留により標記化合物パーフルオロ- (12, 12,
20 ジハイドロ-12-ヨード-2, 5, 8-トリストリフ
ルオロメチル-3, 6, 9-トリオキサドデカン酸) メ
チルをえた。収量 85 g、沸点 105~106℃ (2 mmHg)。

実施例 1 パーフルオロ- (6, 6-ジハイドロ-2-
トリフルオロメチル-3-オキサー-5-ヘキセ
25 ン酸) メチル

($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCOOCH}_3$ の合
成)

攪拌機、冷却器および滴下ロートのついた 1 リットル

(97)

四ツ口フラスコにメタノール500mlおよび亜鉛末84.6g
を入れ、内温を60～65℃とした。攪拌を行ないながら、
参考例2でえられた、パーフルオロー（6，6－ジハイ
ドロ－6－ヨード－2－トリフルオロメチル－3－オキ
5 サヘキサン酸）メチル270gを滴下ロートから約1時間か
けて滴下した。さらに65～68℃で1時間攪拌後、室温ま
で冷却した。

反応混合物を濾過し、過剰の亜鉛を分離したのち、1N
－塩酸1リットルに放った。静置後、有機層を分液、水
10 洗、乾燥し、蒸留することにより標記化合物パーフルオ
ロー（6，6－ジハイドロ－2－トリフルオロメチル－
3－オキサ－5ヘキセン酸）メチルをえた。収量171.9g、
沸点72～73℃（95mmHg）。

$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) (in CDCl_3)、5.55
15 －5.38 (2H, m)、4.06 (3H, s.
br.)。

$^{19}\text{F-NMR}$: δ (ppm) (in CDCl_3 、R-11
内部標準)、－70.8－－71.5 (1F, m)、
－77.5－－78.1 (1F, m)、－82.3 (3F,
20 s. br)、－124.2－－124.5 (1F,
m)、－131.3－－131.4 (1F, m)。

IR (cm^{-1}) : 1787 ($\nu_{\text{C=O}}$)、1695 ($\nu_{\text{C=C}}$)。

MS (m/e) : 270 (P)、159 ($\text{C}-(\text{CF}_3)\text{FCOOCH}_3$)、
95 ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2$)、69 (CF_3)、
25 59 (COOCH_3)、15 (CH_3)。

実施例2 パーフルオロー（6，6－ジハイドロ－2－
トリフルオロメチル－3－オキサ－5－ヘキセン
酸）

(98).

($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCOOH}$) の合成

5 攪拌機、冷却器および滴下ロートのついた500ml 四ツ口フラスコに水酸化ナトリウム17.1g、メタノール300ml
を入れ、完全に溶解させ、内温を室温に保った。攪拌を行ないながら、実施例1でえられた、パーフルオロ-(6,
6-ジハイドロ-2-トリフルオロメチル-3-オキサー5-ヘキサン酸)メチル100gを滴下ポートから約30分
かけて滴下した。さらに、1時間室温にて攪拌後、2N
10 -塩酸1リットルに放った。静置後、有機層を分液、水洗、乾燥、蒸留することにより標記化合物パーフルオロ-(6,
6-ジハイドロ-2-トリフルオロメチル-3-オキサー5-ヘキサン酸)をえた。収量50.5g、沸点
81~82°C (20mmHg)。

15 $^1\text{H}-\text{NMR}$: δ (ppm) (in CDCl_3)、11.5 (1H, s. br.)、5.50~5.37 (2H, m)。

19 $^{19}\text{F}-\text{NMR}$: δ (ppm) (in CDCl_3 、R-11内部標準)、-70.5 - -71.3 (1F, m)、
20 -77.2 - -77.8 (1F, m)、-82.4 (3F, m)、-124.1 - -124.4 (1F, m)、-131.3 - -131.5 (1F, m)。

I R (cm^{-1}) : 3511 (ν 非会合OH) 2655~3300 (ν 会合OH)、1771 (ν $\text{C}=\text{O}$)、1695 (ν $\text{C}=\text{C}$)。
25

M S (m/e) : 256 (P)、145 ($\text{C}-(\text{CF}_3)\text{FCOOH}$)、95 ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2$)、69 (CF_3)、45 (COOH)。

(99)

実施例 3 パーフルオロー（1，1，6，6－テトラハ
イドロー2－トリフルオロメチル－3－オキサー
5－ヘキセノール）

（ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OH}$ ）の

5 合成

攪拌機、冷却器および滴下ロートのついた3リットル
四ツ口フラスコに参考例2でえられた、パーフルオ
ロー（6，6－ジハイドロー6－ヨード－2－トリフルオ
ロメチル－3－オキサヘキサン酸）メチル416gおよびエ
10 タノール500mlを加え、内温を0～5℃に保った。攪拌を
行ないながら、ナトリウムボロンハイドライド（ NaBH_4 ）
26.5gをエタノール600mlに溶解させた溶液を滴下ロート
から約4時間かけて滴下した。その間、内温を0～10℃
に保った。

15 さらに、0～10℃で2時間攪拌後、反応混合物を、1N
－塩酸3リットルにゆっくりと放った。静置後、有機層
を分液、水洗、乾燥し、蒸留することによりパーフルオ
ロー（1，1，6，6－テトラハイドロー6－ヨード－
2－トリフルオロメチル－3－オキサーヘキサノール）

20 （ $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OH}$ ）281g
をえた。沸点75～77℃（5mmHg）。

攪拌機、冷却器および滴下ロートをそなえた500ml四ツ
口フラスコに亜鉛末59.2g、メタノール200mlを入れ、内
温を60～65℃に保った。攪拌を行いながら、前記の還元
25 アルコール271gを約1時間かけて滴下し、滴下終了後さ
らに60～65℃で1時間加熱した。反応混合物を実施例1
と同様の方法により処理して標記化合物パーフルオロー
（1，1，6，6－テトラハイドロー2－トリフルオロ

(100)

メチル - 3 - オキサ - 5 - ヘキセノール) をえた。収量 103 g、沸点 76~77°C (95mmHg)。

^1H - NMR : δ (ppm) (in CDCl_3)、5.47 - 5.30 (2 H, m)、5.15 (1 H, t, $J = 6.3\text{Hz}$)、4.28 - 4.19 (2 H, m)。

^{19}F - NMR : δ (ppm) (in CDCl_3 、R-11 内部標準)、-71.7 - -72.3 (1 F, m)、-73.1 - -73.7 (1 F, m)、-81.5 (3 F, s. br.)、-123.2 - -123.5 (1 F, m)、-134.3 - -134.5 (1 F, m)。

IR (cm^{-1}) : 3631 (ν 非会合 OH)、3411 (ν 会合 OH)、1695 (ν C = C)。

MS (m/e) : 242 (P)、131 (C - (CF₃) FCH₂OH)、95 (CH₂ = CFCF₂)、69 (CF₃)、31 (CH₂OH)。

実施例 4 パーフルオロ - (9, 9 - ジハイドロ - 2, 5 - ビストリフルオロメチル - 3, 6 - ジオキサ - 8 - ノネン酸) メチル

(CH₂ = CFCF₂OC - (CF₃) FCF₂OC (CF₃) FCOOCH₃) の合成

攪拌機、冷却器および滴下ロートのついた 2 リットル 四ツ口フラスコにメタノール 1 リットル、亜鉛末 127 g を入れ、63~68°C にて実施例 1 と同様の方法により、参考例 3 でえられた、パーフルオロ - (9, 9 - ジハイドロ - 9 - ヨード - 2, 5 - ビストリフルオロメチル - 3, 6 - ジオキサノナン酸) メチル 873 g を反応させた。反応後の混合物を実施例 1 と同様の方法により処理して、標記化合物 パーフルオロ - (9, 9 - ジハイドロ - 2,

(101)

5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-
ノネン酸)メチルをえた。収量482g、沸点70~71°C (16mmHg)。

$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) (in CDCl_3)、5.32 - 5.16 (2 H, m, $J_{\text{HF}} = 47.6, 16.8\text{Hz}$)、3.49 (3 H, s. br.)。

$^{19}\text{F-NMR}$: δ (ppm) (in CDCl_3 , R-11
内部標準)、-73.9 - -74.4 (2 F, m)、
-79.1 - -80.0 (1 F, m)、-80.6 (3 F,
m)、-83.1 (3 F, m)、-86.3 - -
86.8 (1 F, m)、-123.2 - -123.6 (1 F,
m, $J_{\text{HF}} = 47.6, 16.8\text{Hz}$)、-132.3 -
132.7 (1 F, m)、146.3 - -146.8 (1 F,
m)。

IR (cm^{-1}): 1790 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)、1695 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)。

MS (m/e): 436 (P)、325 ($\text{P}-\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{O}$)、
159 ($\text{C}-(\text{CF}_3)\text{FCOOCH}_3$)、
95 ($\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_2$)、69 (CF_3)、
59 (COOCH_3)、15 (CH_3)。

実施例5 パーフルオロ-(9, 9-ジハイドロ-2,
5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ
-8-ノネン酸)

($\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCOOH}$)の合成

攪拌機、冷却器および滴下ロートのついた2リットル
四ツ口フラスコに水酸化ナトリウム43g、メタノール
700mlを入れ完全に溶解させた。つぎに実施例2と同様の
方法により実施例4のパーフルオロ-(9, 9-ジハ
イドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオ

(102)

キサー 8 - ノネン酸) メチル 403 g を加水分解反応させた。
 実施例 2 と同様の方法により処理して、標記化合物、パー
 フルオロー (9, 9 - ジハイドロ - 2, 5 - ビストリフ
 ルオロメチル - 3, 6 - ジオキサー 8 - ノネン酸) をえ
 5 た。収量 332 g、沸点 79 ~ 80 °C (0.12 mmHg)。

$^1\text{H} - \text{NMR}$: δ (ppm) (in CDCl_3)、12.5
 (1 H, s. br.)、5.60 - 5.30 (2 H,
 m)。

10 $^{19}\text{F} - \text{NMR}$: δ (ppm) (in CDCl_3 、R - 1 1
 内部標準)、-72.7 - -73.0 (2 F, m)、
 -78.2 - -79.2 (1 F, m)、-79.7 (3 F,
 m)、-82.3 (3 F, m)、-84.1 - -
 85.0 (1 F, m)、-124.1 - -124.4 (1 F,
 m)、-131.1 - -131.3 (1 F, m)、
 15 -145.3 - 145.7 (1 F, m)。

IR (cm^{-1}) : 3520 (ν 非会合 OH)、2650 ~ 3300 (ν
 会合 OH)、1772 (ν C = O)、1694 (ν
 C = C)。

20 MS (m/e) : 442 (P)、311 (C - (CF₃) FCH₂C
 (CF₃) FCOOH)、95 (CH₂=
 CFCF₂)、69 (CF₃)、45 (COOH)。

実施例 6 パールフルオロー (1, 1, 9, 9 - テトラハ
 イドロ - 2, 5 - ビストリフルオロメチル - 3,
 6 - ジオキサー 8 - ノネノール)

25 (CH₂=CF CF₂OC - (CF₃) FCF₂OC - (CF₃)
 FCH₂OH) の合成

参考例 3 でえられた、パールフルオロー (9, 9 - ジハ
 イドロ - 9 - ヨード - 2, 5 - ビストリフルオロメチル

(103)

－ 3, 6－ジオキサノナン酸) メチル 582 g を用いて実施例 3 と同様にしてナトリウムボロンハイドライド (NaBH_4) で還元反応、単離操作を行ない、パーフルオロ－(1, 1, 9, 9－テトラヒドロ－9－ヨード－2, 5－ビストリフルオロメチル－3, 6－ジオキサノナノール) ($\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OH}$) 365 g をえた。沸点 $65\sim 66^\circ\text{C}$ (0.4 mmHg)。

つぎに、前記でえられた還元アルコール 305 g を用い、実施例 3 と同様の方法により亜鉛末 46.5 g で脱 I F 反応および単離操作を行ない、標記化合物パーフルオロ－(1, 1, 9, 9－テトラヒドロ－2, 5－ビストリフルオロメチル－3, 6－ジオキサー－8－ノネノール) をえた。収量 351.2 g、沸点 $77\sim 78^\circ\text{C}$ (14 mmHg)。

$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) (in CDCl_3)、5.31 - 5.12 (2 H, m)、4.19 - 4.12 (2 H, m)、2.80 (1 H, m)。

$^{19}\text{F-NMR}$: δ (ppm) (in CDCl_3 , R-11 内部標準)、-74.3 - -74.6 (2 F, m)、-80.2 - -80.7 (1 F, m)、-81.0 (3 F, m)、-82.1 - -82.9 (1 F, m)、-83.3 (3 F, m)、-123.6 - 124.1 (1 F, m)、-137.1 - -137.4 (1 F, m)、146.3 - -146.5 (1 F, m)。

IR (cm^{-1}) : 3630 (ν 非会合 OH)、3405 (ν 会合 OH)、1699 (ν $\text{C}=\text{C}$)。

MS (m/e) : 408 (P)、261 ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{CF}$)、131 ($\text{C}-(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OH}$)、95 ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2$)、

(104)

69 (C F₃)、31 (C H₂ O H)。

実施例 7 パーフルオロー (12, 12-ジハイドロ-
2, 5, 8-トリストリフルオロメチル-3, 6,
9-トリオキサ-11-ドデケン酸) メチル

5 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)$
 $\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCOOCH}_3$ の合成

参考例 4 の方法でえられたパーフルオロー (12, 12-
ジハイドロ-12-ヨード-2, 5, 8-トリストリ
フルオロメチル-3, 6, 9-トリオキサ-ドデカン酸)
10 メチル 187 g と亜鉛末 21.2 g とを実施例 2 と同様の方法に
よりメタノール中において脱 I F 反応を行ない、単離操
作を行なうことにより標記化合物パーフルオロー (12,
12-ジハイドロ-2, 5, 8-トリストリフルオロメ
チル-3, 6, 9-トリオキサ-11-ドデケン酸) メ
15 チルをえた。収量 96.3 g、沸点 117~118°C (20mmHg)。

¹H-NMR : δ (ppm) (in CDCl₃)、5.55
(1 H, dd, J = 15.6, 4.7Hz)、5.46 (1 H,
dd, J = 42.9, 4.7Hz)、4.12 (3 H, S)。

19 F-NMR : δ (ppm) (in CDCl₃, R-11
20 内部標準)、-72.8 - -73.3 (2 F, m)、
-78.4 - -79.4 (2 F, m)、-79.6
- -80.1 (6 F, m)、-82.2 - -82.
4 (3 F, m)、-84.2 - -85.3 (2 F,
m)、-124.2 - 124.7 (1 F, m)、-
25 131.0 - -131.3 (1 F, m)、-145.0
- -145.5 (2 F, m)。

I R (cm⁻¹) : 1791 (ν C=O)、1696 (ν C=C)。

M S (m/e) : 602 (P)、491 (P-CH₂=CFCF₂)、

(105)

5 427 (P-OC-(CF₃)FCOOCH₃)、
 325 (C-(CF₃)FCF₂OC-(CF₃)
 FCOOCH₃)、261 (CH₂=CF CF₂OC
 - (CF₃)FCF₂)、159 (C-(CF₃)
 FCOOCH₃)、95 (CH₂=CF CF₂)、
 69 (CF₃)、59 (COOCH₃)、15
 (CH₃)。

実施例 8 パーフルオロ- (12, 12-ジハイドロ-
 2, 5, 8-トリストリフルオロメチル-3, 6,
 10 9-トリオキサ-11-ドデケン酸) の合成

(CH₂=CF CF₂OC-(CF₃)FCF₂OC-(CF₃)
 FCF₂OC-(CF₃)FCOOH) の合成

実施例 2 と同様の方法により水酸化ナトリウム 7.6 g の
 メタノール溶液を用いて実施例 7 でえられたパーフルオ
 15 ロ- (12, 12-ジハイドロ-2, 5, 8-トリスト
 リフルオロメチル-3, 6, 9-トリオキサドデケン酸)
 メチル 90.3 g の加水分解反応および単離操作を行ない標
 記化合物パーフルオロ- (12, 12-ジハイドロ-2,
 5, 8-トリストリフルオロメチル-3, 6, 9-トリ
 20 オキサ-11-ドデケン酸) をえた。収量 59.0 g、沸点
 110~112℃ (0.15mmHg)。

¹H-NMR : δ (ppm) 11.72 (1 H, br. s.)、
 5.55 - 5.30 (2 H, m)。

25 ¹⁹F-NMR : δ (ppm) (in CDCl₃, R-11
 内部標準)、-72.8 - -73.4 (2 F, m)、
 -78.5 - -79.5 (2 F, m)、-
 79.6 - -80.5 (6 F, m)、-82.4 -
 -82.7 (3 F, m)、-83.9 - -85.6 (2 F,

(106)

m)、-124.1 - 124.5 (1 F, m)、-
130.8 - -131.4 (1 F, m)、145.1 -
-145.6 (2 F, m)。

I R (cm⁻¹) : 3533 (ν 非会合 OH)、2650~3300 (ν
5 会合 OH)、1779 (ν c = o)、1696 (ν
c = c)。

M S (m / e) : 588 (P)、427 (P - O C - (C F₃)
F C O O H)、261 (C H₂ = C F C F₂ O C
- (C F₃) F C F₂ -)、95 (C H₂ =
10 C F C F₂)、69 (C F₃)、45 (C O O H)。

実施例 9 パーフルオロー (9, 9 - ジハイドロ - 2,
5 - ビストリフルオロメチル - 3, 6 - ジオキサ
- 8 - ノネン酸) アンモニウム

(C H₂ = C F C F₂ O C - (C F₃) F C F₂ O C - (C F₃)
15 F C O O N H₄) の合成

実施例 5 でえられたパーフルオロー (9, 9 - ジハイ
ドロ - 2, 5 - ビストリフルオロメチル - 3, 6 - ジオ
キサ - 8 - ノネン酸) の少量を、エタノールに溶解させ、
電位差滴定装置を用いて 0.1 N - K O H / エタノール標準
20 溶液で中和滴定を行い、該カルボン酸 1 g 当たり中和す
るのに必要な塩基の当量数を測定したところ 2.42×10^{-3}
当量であった。

つぎに、前記と同じカルボン酸化合物 19.2 g を滴定に
より濃度を測定しながら、1.0 N - アンモニア水 46.5 ml に
25 溶解、中和させ、さらに 200 ml のメスフラスコに移し水を
加えて全量を 200 ml とし、標記化合物、パーフルオロー (9,
9 - ジハイドロ - 2, 5 - ビストリフルオロメチル - 3,
6 - ジオキサ - 8 - ノネン酸) アンモニウムの 10% (wt

(107)

／ Vol) 水溶液をえた。

この溶液を一部を、80℃で真空乾燥を繰り返して、白色固体をえた。

$^1\text{H} - \text{NMR} : \delta \text{ (ppm) (in } \text{D}_2\text{O) , 5.41 - 5.14 (2 H, m) , 4.96 - 4.72 (4 H, dr. s.) .$

$^{19}\text{F} - \text{NMR} : \delta \text{ (ppm) (in } \text{D}_2\text{O, R-11 内部標準) , -73.9 - -74.4 (2 F, m) , -80.7 - -81.0 (3 F, m) , -81.0 - -82.6 (2 F, m) , -83.1 - -83.3 (3 F, m) , -125.2 - -125.5 (1 F, m) , -126.7 - 127.0 (1 F, m) , -146.3 - -146.8 (1 F, m) .$

$\text{IR (cm}^{-1}\text{, KBr 法) : 3590-2700 (}\nu\text{N-H) , 1688 (}\nu\text{C=C) , 1664 (}\nu\text{C=O) .}$

実施例 10 パーフフルオロー (12, 12-ジハイドロ-2, 5, 8-トリストリフルオロメチル-3, 6, 9-トリオキサ-11-ドデケン酸) アンモニウム

($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC-(CF}_3\text{)FCF}_2\text{OC-(CF}_3\text{)FCF}_2\text{OC-(CF}_3\text{)FCOONH}_4$) の合成

実施例 9 と同様の方法により実施例 8 で合成したパーフルオロー (12, 12-ジハイドロ-2, 5, 8-トリストリフルオロメチル-3, 6, 9-トリオキサ-11-ドデケン酸) 19.4 g を 1 N-アンモニア水 31.0 ml と混合、中和し、水で全体を 200 ml に希釈し、標記化合物パーフルオロー (12, 12-ジハイドロ-2, 5, 8-トリストリフルオロメチル-3, 6, 9-トリオキサ-11

(108)

ードデケン酸) アンモニウムの10% (wt/Vol) の溶液をえた。

この溶液の一部を、80℃で真空乾燥を繰り返して、白色固体をえた。

5 ^1H -NMR: δ (ppm) (in D_2O)、5.26 - 5.00 (2 H, m)、4.92 - 4.74 (4 H, br. s.)。

10 ^{19}F -NMR: δ (ppm) (in D_2O 、R-11 内部標準) - 79.5 - - 86.5 (4 F, m)、- 81.0 - - 82.5 (6 F, m)、- 83.0 - - 84.0 (3 F, m)、- 124.5 - - 126.0 (1 F, m)、- 127.0 - - 128.0 (1 F, m)、- 146.8 - - 148.0 (2 F, m)。

15 IR (cm^{-1}): 3560 - 2730 (ν N-H)、1694 (ν C=O)、1661 (ν C=O)。

実施例11 パーフルオロー (9, 9-ジハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネン酸) アンモニウムの乳化剤としての利用

20 (限界ミセル濃度 (以下、cmc という) の測定)

実施例9 でえられた前記アンモニウム塩の10%水溶液を用いて、さらに水で希釈し濃度の異なる水溶液を調製し、それぞれの表面張力を測定した。結果を図1に示す。

25 図1より cmc を読みとったところ、59.2 mmol/リットルであった。

実施例12 パーフルオロー (12, 12-ジハイドロ-2, 5, 8-トリストリフルオロメチル-3, 6, 9-トリオキサ-11-ドデケン酸) アンモニウ

(109)

ムの乳化剤としての利用

(cmcの測定)

実施例 9 でえられた前記アンモニウム塩のかわりに、
 実施例 10 で合成したアンモニウム塩を用いたこと以外は、
 5 実施例 1 1 と同様にして表面張力を測定した。結果を図
 1 に示す。

図 1 より cmc は $8.3 \text{ mmol} / \text{リットル}$ であった。

図 1 より実施例 9、10 においてえられたそれぞれのア
 ンモニウム塩は、良好な界面活性能力を有し、反応性乳
 10 化剤として利用できる。

実施例 13 2, 3, 3, 5, 6, 6, 8-ヘプタフルオ
 ロ-4, 7, 10-トリオキサ-5, 8-ビス
 トリフルオロメチル-12, 13-エポキシトリ
 カン-1-エン

15 $(\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OCH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CHCH}}}_2)$ の合成

攪拌機、冷却器を備えた 300ml の四ツ口フラスコに、実
 施例 6 でえられたパーフルオロ- (1, 1, 9, 9-テ
 トラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3,
 6-ジオキサ-8-ノネノール) 62.6 g、エピクロロヒ
 20 ドリン 70.6 g を加え、 80°C に加熱した。そこに水酸化ナ
 トリウム 7.8 g を 3 回に分けて約 30 分かけて添加した。そ
 の間、内温を $80 \sim 90^\circ\text{C}$ に保った。さらに 80°C で 30 分間攪
 拌したのち、室温まで冷却した。

反応混合物を純水 500ml に放ち、静置後、有機層を分液、
 25 水洗、乾燥し、蒸留することにより、標記化合物 2, 3,
 3, 5, 6, 6, 8-ヘプタフルオロ-4, 7, 10-
 トリオキサ-5, 8-ビストリフルオロメチル-12,

(110)

1 3-エポキシトリデカン-1-エンをえた。収量46.8g、
沸点78~80℃ (0.2mmHg)。

^1H -NMR: δ (ppm) (in CDCl_3)、5.63
- 5.37 (2 H, m)、4.40 - 4.19 (2 H,
5 m)、4.05 - 3.95 (1 H, m)、3.59
- 3.48 (1 H, m)、3.20 - 3.09 (1 H,
m)、2.81 - 2.72 (1 H, m)、2.64
- 2.54 (1 H, m)。

^{19}F -NMR: δ (ppm) (in CDCl_3 、R-11
10 内部標準)、-72.6 - -73.0 (2 F, m)、
-79.4 - -79.6 (3 F, m)、-79.1
- -80.2 (1 F, m)、-80.7 - -81.
6 (1 F, m)、-82.0 - -82.2 (3 F,
m)、-124.0 - 124.4 (1 F, m)、-
15 132.8 - -133.2 (1 F, m)、145.1 -
- 145.6 (1 F, m)。

IR (cm^{-1}): 1695 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)。

MS (m/e): 464 (P)、421 (P-CHCH₂)、

369 (P-CH₂=CFCF₂-)、277 (CH₂=CFCF₂OCFCF₂O)、

187 (-CFCH₂OCH₂CHCH₂)、95 (CH₂=CFCF₂-)、

69 (CF₃)、57 (-CH₂CHCH₂)。

II. 官能基含有含フッ素重合体に関する具体例。

本発明の重合体に用いる官能基含有含フッ素単量体 (A)、
20 そのほか共重合する単量体 (B) の略号として以下のも

(111)

のを用いる。

N-0-OH : $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OH}$ (実施例3に記載)、

N-1-OH : $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OH}$
(実施例6に記載)、

N-0-COOH : $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCOOH}$ (実施例2に記載)、

N-1-COOH : $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCOOH}$
(実施例5に記載)、

N-2-COOH : $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}-[\text{C}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{O}]_2-\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCOOH}$ (実施例8に記載)、

N-1-COONH₄ : $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCOONH}_4$
(実施例9に記載)、

N-1-GE : $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{OC}-(\text{CF}_3)\text{FCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \diagdown}{\text{CHCH}_2}}$
(実施例13に記載)。

T F E : テトラフルオロエチレン、

V d F : フッ化ビニリデン、

5 H F P : ヘキサフルオロプロピレン、

C T F E : クロロトリフルオロエチレン、

P P V E : パーフルオロ (プロピルビニルエーテル)、

P M V E : パーフルオロ (メチルビニルエーテル)、

10 E : エチレン。

また、以下の具体例において以下の略字、記号、および言葉を用いる。

触媒として、

I P P : ジイソプロピルパーオキシジカーボネー

15 ト、

(112)

N P P : ジー n - プロピルパーオキシジカーボネート、

A P S : 過硫酸アンモニウム。

乳化剤として、

5 P F O A : パーフルオロオクタン酸アンモニウム
($C_7F_{15}COONH_4$)。

溶媒として、

R - 1 4 1 b : 1, 1 - ジクロロ - 1 - フルオロ
エタン、

10 R - 1 1 3 : 1, 1, 2 - トリクロロ - 1, 2,
2 - トリフルオロエタン、

R - 1 1 4 : 1, 2 - ジクロロ - 1, 1, 2, 2
- テトラフルオロエタン、

T H F : テトラヒドロフラン、

15 D M F : ジメチルホルムアミド。

測定分析関係において、

D S C : 示差走査熱量測定、

T g : ガラス転移温度、

T m : 融点、

20 T d : 熱分解温度 (空気中において重量が 1 % 減少したときの温度とし、(株) 島津製作所製熱分析装置 D T - 3 0 型を用いて、空气中、昇温速度 $10^\circ C / min$ で重量が 1 % 減少するときの温度を測定した) 、

25 G P C 分子量 : ゲルパーミエーションクロマトグラフ分析によるポリスチレン換算分子量 (T H F 溶媒または D M F 溶媒による) 、

(113)

M_n : 数平均分子量、

M_w : 重量平均分子量、

フロー値 : 高化式フローテスターを用い、直径 2 mm、
長さ 8 mm のノズルを用いて、予熱 5 分間
行なったのち、ノズルから単位時間に流
出する共重合体の容積 (ml/sec) を測定
し、それをフロー値とする。

実施例 14 パーフルオロー (1, 1, 9, 9-テトラハ
イドロー 2, 5-ビストリフルオロメチルー 3,
6-ジオキサ-8-ノネノール) とテトラフルオ
ロエチレンの共重合

バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 250ml オートクレー
ブに、表 1 に示すように実施例 6 でえられたパーフルオ
ロー (1, 1, 9, 9-テトラハイドロー 2, 5-ビス
トリフルオロメチルー 3, 6-ジオキサ-8-ノネノール)
16.3 g と 1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン (R-141b)、
60 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート
(IPP) 0.10 g を入れ、ドライアイス/メタノール液で
冷却したのち系内を窒素で充分置換した。ついで、
バルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 6.3 g を仕込み、
45℃ で 20 時間浸とうして反応させた。

[以下余白]

(114)

表 1

反応条件	実施例番号	14	15	16	17	18
官能基含有単量体(A)		N-1-OH	N-1-OH	N-1-OH	N-0-OH	N-1-COOH
仕込み量(g)		16.3	2.4	20.4	1.1	2.6
単量体(B)	TFE(g)	6.3	-	-	-	-
仕込み量	VdF(g)	-	4.5	4.5	6.9	9.4
開始剤		IPP	IPP	IPP	IPP	IPP
仕込み量(g)		0.10	0.08	0.13	0.12	0.16
溶 剤		R-141b	R-141b	R-141b	R-113	R-113
仕込み量(g)		60	60	60	40	40
反応温度	(°C)	45	45	45	45	45
反応時間	(hr)	20	20	20	17	19

(115)

反応の進行とともにゲージ圧は反応前の $4.3 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ から $2.1 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ まで低下した。未反応モノマーを放出したのち、析出した固形物を取り出しアセトンに溶解させ、ヘキサンで再沈殿させ共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 4.1 g をえた。

この共重合体の組成比は $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ 分析より、官能基の存在は赤外吸収スペクトルより確認した。

また共重合体の分子量はGPC測定のパリスチレン換算値より、ガラス転移温度 (T_g) はDSCより、熱分解温度を熱重量測定により測定した。結果を表2に示す。

[以下余白]

(116)

表 2

重 合 結 果		実 施 例 番 号						
収 量 (g)		14	15	16	17	18		
ポ リ マ ー 組 成	官能基含有単量体 (A)	N - 1 - OH	N - 1 - OH	N - 1 - OH	N - 0 - OH	N - 1 - COOH		
	含有モル%	73.3	15.8	51.8	0.5	0.9		
	単量体 (B)	TFE	-	-	-	-		
	含有モル%	VdF	84.2	48.2	99.5	99.1		
DSC 測定 (°C)		Tg	- 1.1	- 8.9	- 8.1	-		
		Tm	-	-	171.7	172		
1 % 熱分解温度 (°C)		Td	204.7	351	341	358	297	
GPC 分子量 × 10 ⁴		Mn	1.8 ¹⁾	1.8 ¹⁾	1.2 ¹⁾	7.1 ²⁾	7.4 ²⁾	
(THF 系 ¹⁾ , DMF 系 ²⁾)		Mw	3.0	2.9	2.4	12.4	14.8	
I R 分析 (cm ⁻¹)		ν 非会合 OH	3656	3645	3640	3622	3685	
		ν 会合 OH	3466	3440	3425	3455	~2800	
		ν C = O	-	-	-	-	1770	

(117)

実施例 15～18 官能基含有含フッ素単量体とフッ化ビニ
リデンの共重合

実施例 14 の単量体、開始剤および溶媒（ならびにその重量）を表 1 に記載した単量体、開始剤および溶媒（な
5 らびにその重量）に変更したほかは、実施例 14 と同様の
手順で共重合体をえた。

ただし、反応終了後の共重合体の分離は、実施例 15、
16 については実施例 14 と同様な方法で、実施例 17、18 に
ついては、えられた白色粉末を水洗、メタノール洗浄を
10 行なったのち、真空乾燥することによりえた。それぞれの
共重合体における得量、NMR 分析による共重合組成、
熱分析（Tg、Tm、Td）および分子量の測定結果の
それぞれを表 2 に示す。

実施例 19 パーフフルオロー（1，1，6，6－テトラハ
15 イドロ－2－トリフルオロメチル－3－オキサー
5－ヘキセノール）とテトラフルオロエチレン／
エチレンとの共重合

バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 500ml オートクレ
ープに、表 3 に示すように実施例 3 でえられたパーフルオ
20 ロー（1，1，6，6－テトラハイドロ－2－トリフル
オロメチル－3－オキサー－5－ヘキセノール）1.4g、
1，1，2－トリクロロ－1，2，2－トリフルオロエ
タン（R－113）100g、ジイソプロピルパーオキシジ
カーボネート（IPP）0.13g を入れ、ドライアイス／
25 メタノール液で冷却したのち系内を窒素で充分置換した。
ついでバルブより、あらかじめボンベ中で混合調製した
テトラフルオロエチレンとエチレンのモル比 80：20 のモ
ノマー混合物 30.3g を仕込み、内温 45℃ で 1.5 時間浸とう

(118)

して反応させた。

表 3

反応条件	実施例番号	19	20	21	22	23	24	25	26
官能基含有単量体 (A)	N-0-OH	N-1-OH	N-1-OH	N-1-COOH	N-1-OH	N-0-OH	N-1-OH	N-1-GE	
仕込み量 (g)	1.4	2.1	2.1	2.2	1.54	1.64	1.84	2.86	
単量体 (B)	混合	80	80	52	80	20	20	14	20
	モノ	-	-	-	-	80	60	74	60
	ルマ	-	-	-	-	-	20	-	20
	組成	-	-	-	-	-	-	12	-
	E	20	20	48	20	-	-	-	-
混合モノマー仕込み量 (g)	30.3	33.8	23.8	33.5	17.8	33.6	16.3	34.6	
開始剤	IPP	IPP	IPP	IPP	IPP	IPP	IPP	IPP	
仕込み量 (g)	0.13	0.13	0.13	0.14	0.10	0.18	0.11	0.16	
溶媒	R-113	R-113	R-113	R-113	R-113	R-113	R-113	R-113	
仕込み量 (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	
反応温度 (°C)	45	45	45	45	45	45	45	45	
反応時間 (hr)	1.5	4.0	5.0	2.0	20	17	20	5.0	

(119)

反応とともにゲージ圧は反応前の $12.0 \text{ kgf/cm}^2 \text{ G}$ から $7.5 \text{ kgf/cm}^2 \text{ G}$ まで低下した。

未反応モノマーを放出し、析出した白色粉末状固体を取り出し、水洗、アセトン洗浄を行なったのち真空乾燥5を行ない、共重合体 15.6 g をえた。

えられた共重合体の組成比は ^{19}F - NMR と元素分析より、官能基の存在は赤外吸収スペクトルより確認した。

また、共重合体の融点を DSC により、フロー値を高化式フローテスターを用いて測定した。結果を表4に示10す。

[以下余白]

(120)

表 4

実施例番号		19	20	21	22	23	24	25	26
重 合 結 果	収 量 (g)	15.6	16.0	12.5	13.0	13.2	13.8	11.6	20.2
	官能基含有単量体 (A) 含有モル%	N-0-OH 2.4	N-1-OH 1.8	N-1-OH 2.5	N-1-COOH 3.7	N-1-OH 0.4	N-0-OH 0.3	N-1-OH 2.4	N-1-GE 7.0
ポ リ マ ー 組 成	T F E	67.4	72.5	49.0	62.3	19.8	25.7	14.2	24.0
	V d F	-	-	-	-	79.8	66.8	64.1	64.0
	H F P	-	-	-	-	-	7.2	-	5.0
	C T F E	-	-	-	-	-	-	19.3	-
	E	30.2	25.7	48.5	34.0	-	-	-	-
D S C 測 定 (°C)	T g	-	-	-	-	-	-	-16	-
	T m	235	252	258	223	133	109	-	94
1%熱分解温度(°C)	T d	350	384	366	272	374	359	367	283
GPC分子重×10 ⁴ (THF)	M n	-	-	-	-	7.5	7.1	7.6	6.5
	M w	-	-	-	-	21.3	12.1	13.9	11.5
フロー値 ¹⁾ (ml/sec)		5.3×10 ⁻²	4.1×10 ⁻²	3.9×10 ⁻³	3.2×10 ⁻²	-	-	-	-
I R 分析 (cm ⁻¹)	ν非会合OH	3633	3633	3634	3680~	3628	3624	3633	-
	ν会合OH	3478	3489	3481	2800	3442	3441	3456	-
	νC=O	-	-	-	1716	-	-	-	-

1) 300 °C、7kg 荷重下での測定。

(121)

実施例 20～26 官能基含有含フッ素単量体 (A) と含フッ素単量体 (B) を含む混合モノマーとの共重合

実施例 19 の官能基含有含フッ素単量体 (A) および単量体 (B) の混合モノマー組成 (およびそれら仕込み重量)、開始剤および溶媒 (ならびにその重量)、反応時間
5 を表 3 に記載した単量体 (A)、単量体 (B) のモノマー混合物 (およびそれらの重量)、開始剤および溶媒 (ならびにその重量) に変更したほかは実施例 19 と同様の方法により共重合体をえた。

10 ただし、反応終了後の共重合体の分離は、実施例 20、21、22 については、実施例 19 と同様の方法により、実施例 23 については実施例 17 と同様の方法により、実施例 24、25、26 については実施例 14 と同様の方法によりそれぞれ行なった。

15 実施例 20～26 でえられた共重合体の組成、熱分析、およびフロー値または GPC 測定分子量の結果を表 4 に示す。

実施例 27 パーフルオロー (1, 1, 9, 9-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3,
20 6-ジオキサ-8-ノネノール) とテトラフルオロエチレン/エチレン混合モノマーとの共重合

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 1 リットルステンレス製オートクレープに純水 250 ml、表
5 に示すように実施例 6 でえられたパーフルオロー (1, 1, 9, 9-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオ
25 ロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネノール) の 0.16 g を入れ、系内を窒素ガスで充分置換したのち真空にし、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエ

(122)

タン (R - 1 1 4) 250 g、シクロヘキサン 1.0 g を仕込み系内を 35℃ に保った。

攪拌を行ないながらあらかじめポンベ中で混合調製したテトラフルオロエチレン／エチレン (モル比 82／18) のモノマー混合物を内圧が $8.0 \text{ kgf/cm}^2 \text{G}$ になるように圧入した。ついでジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの 50% メタノール溶液 2.0 g を圧入して反応を開始した。

重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、 $7.5 \text{ kgf/cm}^2 \text{G}$ まで低下した時点で、別途ポンベ中で混合調製したテトラフルオロエチレン／エチレン (モル比 52／48) のモノマー混合物で $8.0 \text{ kgf/cm}^2 \text{G}$ まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返し、テトラフルオロエチレン／エチレン (モル比 52／48) モノマー混合物を供給した。

さらに混合モノマーの供給を続けながら、重合開始から混合モノマーが約 2.5 g 消費するごとに、前記のヒドロキシ基含有含フッ素単量体 (N - 1 - OH) の 0.08 g を計 9 回 (計 0.72 g) 圧入して重合を継続し、重合開始より混合モノマーが約 25 g 消費した時点、つまり 1.5 時間目で混合モノマーの供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーおよび R - 1 1 4 を放出した。

実施例 18 と同様の方法により処理を行ない、白色粉末 25.6 g をえた。

[以下余白]

(123)

表 5

実施例番号		27	28	29	30	31	32
反応条件	官能基含有単量体 (A)	N-1-OH	N-1-OH	N-1-OH	N-1-COOH	N-1-COOH	N-1-OH
	初期仕込み量 (g)	0.16	0.16	0.3	0.16	0.31	1.89
	追加仕込み量 (g)	0.08 × 9回	0.08 × 9回	0.15 × 9回	0.08 × 9回	0.16 × 9回	0.94 × 9回
単量体 (B)	初期 TFE/E モル比	82/18	82/18	82/18	82/18	82/18	82/18
	追加 TFE/E モル比	52/48	52/48	52/48	52/48	52/48	52/48
開始剤		NPP	NPP	NPP	NPP	NPP	NPP
仕込み量 (g)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	6.0
シクロヘキサン (g)		1.0	1.6	1.6	1.0	1.6	9.6
反応温度 (°C)		35	35	35	35	35	35
反応時間 (hr)		1.5	1.2	1.4	1.5	2.0	1.6

(124)

えられた共重合体の組成比は ^{19}F -NMR、元素分析より、官能基の存在を赤外吸収スペクトルよりそれぞれ確認した。

また、共重合体の融点をDSCにより、フロー値を高
5 化式フローテスターを用いて測定した。結果を表6に示す。

[以下余白]

(125)

表 6

重 合 結 果		実施例番号	27	28	29	30	31	32
ポリマー組成	収 量 (g)		25.6	22.2	27.5	33.0	50.5	222.8
	官能基含有単量体 (A)		N-1-OH	N-1-OH	N-1-OH	N-1-COOH	N-1-COOH	N-1-OH
	含有モル%		0.2	0.2	0.4	0.2	0.5	0.4
	単量体 (B)	T F E	56.3	54.9	54.9	55.0	55.2	56.8
	含有モル%	E	43.5	44.9	44.7	44.8	44.3	42.8
融 点		(°C)	275	277	274	277	274	272
1 % 熱分解温度		(°C)	359	361	377	368	336	387
フロー値 (ml/sec) 1)			4.3×10^{-3}	2.7×10^{-2}	3.0×10^{-2}	4.0×10^{-3}	2.5×10^{-2}	3.1×10^{-1}
I R 分析 (cm ⁻¹)	ν 非会合 OH		3644	3644	3636	3680	3680	3645
	ν 会合 OH		3356	3350	3365	~2800	~2800	3360
	ν C=O		-	-	-	1789	1789	-

1) 300 °C、7kg 荷重下での測定。

(126)

実施例 28～31 官能基含有含フッ素単量体 (A) とテトラフルオロエチレン／エチレン混合モノマーとの共重合

5 実施例 27 の官能基含有含フッ素単量体 (A) とその仕込み量、単量体 (B) の混合モノマー、開始剤およびシクロヘキサンの量を表 5 に記載したものに変更したこと以外は実施例 27 と同様の方法により共重合体をえた。

それぞれの実施例でえられた共重合体の共重合組成、熱分析およびフロー値の結果を表 6 に示す。

10 実施例 32 パーフルオロ (1, 1, 9, 9-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネノール) とテトラフルオロエチレン／エチレン混合モノマーとの共重合

15 攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 6 リットルステンレス製オートクレーブを用いて、純水 1500ml、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (R-114) 1500g を溶媒として用いること以外は、表 5 に示す条件により、実施例 27 と同様の方法により共重合体をえた。共重合体組成、熱分析およびフロー
20 値の結果を表 6 に示す。

実施例 33 パーフルオロ (1, 1, 9, 9-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネノール) とテトラフルオ
25 ロエチレンとパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) との共重合

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 6 リットルガラスライニング製オートクレーブに純水 1500ml を入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、1, 1

(127)

ージクロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (R-114) 1500 g を仕込んだ。ついで、表 7 に示すように実施例 6 でえられたパーフルオロ-(1, 1, 9, 9-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチルー3, 6-ジオキサー8-ノネノール) 2.4 g、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル) (PPVE) 30 g、メタノール 210 g を窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を 35℃ に保った。

10 攪拌を行ないながらテトラフルオロエチレンガスを内圧が 8.0 kgf/cm²G となるように圧入した。ついでジ- n-プロピルパーオキシジカーボネートの 50% メタノール溶液 2.4 g を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5 kgf/cm²G まで低下した時点でテトラフルオロエチレンガス
15 で 8.0 kgf/cm²G まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが約 60 g 消費されるごとに、前記のヒドロキシ基含有含フッ素単量体 (N-1-OH) の 1.2 g とパーフルオロ(プロピルビニルエー
20 テル) の 3.3 g をそれぞれ計 9 回 (N-1-OH 計 10.8 g、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル) 計 29.7 g) 圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが約 600 g 消費された時点、つまり 5.6 時間目で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーおよび R-114 を放出した。
25

実施例 18 と同様の方法により処理を行ない、白色粉末 642 g をえた。えられた共重合体の組成比を ¹⁹F-NMR、官能基の存在を赤外吸収スペクトルにより確認した。

(128)

また、共重合体の融点をDSCにより、フロー値を高化式フローテスターを用いて測定した。

結果を表7に示す。

表 7

実施例番号			33	34	35
条件・結果					
官能基含有単量体 (A)			N-1-OH	N-1-OH	N-1-OH
初期仕込み量 (g)			2.4	2.6	5.0
追加仕込み量 (g)			1.2 × 9 回	3.6 × 9 回	3.7 × 9 回
単 量 体 B	TFE 連続仕込み圧力 (kgf/cm ² G)		7.5~8.0	7.5~8.0	7.5~8.0
	PPVE ¹⁾ 初期仕込み量 (g)		30.0	48.6	50.3
	PPVE追加仕込み量 (g)		3.3 × 9 回	1.3 × 9 回	2.5 × 9 回
開 始 剤			NPP	NPP	NPP
仕込み量 (g)			2.4	2.4	2.4
メタノール量 (g)			210	120	120
反応温度 (℃)			35	35	35
反応時間 (hr)			5.6	5.5	8.0
収 量 (g)			642	671	652
ポリ マー 組成 (モ ル %)	官能基含有単量体 (A)		0.4	0.6	1.0
	単量体 B	TFE	99.2	99.1	98.5
		PPVE	0.4	0.3	0.5
融 点 (℃)			311	309	308
1%熱分解温度 (℃)			369	362	384
フロー値 (ml/sec) ²⁾			2.9 × 10 ⁻³	1.4 × 10 ⁻³	1.7 × 10 ⁻³
IR 分析 (cm ⁻¹)	ν 非会合 OH		3644	3651	3651
	ν 会合 OH		3549	3549	3524

1) PPVE: パーフルオロ (プロピルビニルエーテル)

2) 372 °C、7kg 荷重下での測定。

(129)

実施例 34～35 パーフルオロ（9，9－ジハイドロ
2，5－ビストリフルオロメチル－3，6－ジオ
キサー8－ノネノール）とテトラフルオロエチレ
ンとパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）と
5 の共重合

実施例 33 のヒドロキシル基含有含フッ素単量体（N－
1－OH）の仕込み量、パーフルオロ（プロピルビニル
エーテル）の仕込み量、開始剤およびメタノール量を表
7 に記載したものに変更したこと以外は、実施例 33 と同
10 様の方法により重合体をえ、実施例 33 と同様の方法によ
る測定を行なった。

結果を表 7 に示す。

実施例 36 パーフルオロ（1，1，9，9－テトラハ
イドロ－2，5－ビストリフルオロメチル－3，
15 6－ジオキサー8－ノネノール）とフッ化ビニリ
デン／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロ
プロピレン混合モノマーとの乳化共重合

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 1 リッ
トルガラス製オートクレープに、表 8 に示すように純水
20 500ml および乳化剤としてパーフルオロオクタン酸アンモ
ニウム（PFOA）1.0g、実施例 6 でえられたパーフル
オロ（1，1，9，9－テトラハイドロ－2，5－ビ
ストリフルオロメチル－3，6－ジオキサー8－ノネノ
ール）の 0.5g を仕込み、系内を窒素ガスで充分置換し、
25 60℃ に加熱した。

つづいて攪拌を行ないながらあらかじめボンベ中で混
合調整したフッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン
／ヘキサフルオロプロピレン（モル比 60／20／20）

(130)

のモノマー混合物を60℃で内圧が8.0kgf/cm²Gになるように圧入した。ついで過硫酸アンモニウム（APS）0.5gを純水5.0mlに溶解した溶液を窒素ガスを用いて圧入して反応を開始した。

5

〔以下余白〕

(131)

表 8

実施例番号		36	37	38	39	40	41	42
反応条件	官能基含有単量体 (A)	N-1-OH	N-1-OH	N-1-OH	N-1-OH	N-1-OH	N-1-COOH	N-1-COONH ₄
	初期仕込み量 (g)	0.50	2.15	1.13	4.98	4.89	2.20	2.5
	追加仕込み量 (g)	0.24 × 7 回	0.60 × 5 回	0.60 × 5 回	1.65 × 5 回	—	1.15 × 5 回	—
	単量体 (B)							
混合 (モノマー) 組成								
VdF		60	60	60	60	60	60	74
TFE		20	20	20	20	20	20	14
HFP		20	20	20	20	20	20	—
CTFE		—	—	—	—	—	—	12
乳 化 剤		PFOA	PFOA	PFOA	PFOA	PFOA	PFOA	—
仕込み量 (g)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—
開 始 剤		APS	APS	APS	APS	APS	APS	APS
仕込み量 (g)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2
反 応 温 度 (°C)		60	80	60	80	60	80	60
反 応 時 間 (hr)		7.5	5.8	9.1	11.0	4.5	4.8	2.5

(132)

重合反応の進行に伴って圧力が低下するので7.5kgf/cm²Gまで低下した時点で前記と同じVdF/TFE/HFP (モル比60/20/20)モノマー混合物で8.0kgf/cm²Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

- 5 さらに混合モノマーの供給を続けながら、重合開始から混合モノマーが約25g消費するごとに前記のヒドロキシ基含有含フッ素単量体(N-1-OH)の0.24gを計7回(計1.68g)圧入して重合を継続し、重合開始より混合モノマーを約200g消費した時点つまり7.5時間目で
- 10 前記オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して水性乳濁液をえた。

この水性乳濁液を凍結して凝析させ、凝析物を水洗、乾燥してゴム状重合体189gをえた。

- えられた共重合体の組成比を¹H-NMR、¹⁹F-NMR
- 15 より、官能基の存在を赤外吸収スペクトルよりそれぞれ確認した。

また共重合体のガラス転移点(T_g)をDSCにより、分子量をTHF溶媒のGPC分析により測定した。

結果を表9に示す。

20

[以下余白]

(133)

表 9

重 合 結 果		実 施 例 番 号		36	37	38	39	40	41	42
ポ リ マ ー 組 成	収 量 (g)			189	134	144	141	26.1	147	25.1
	官能基含有単量体 (A)			N-1-OH	N-1-OH	N-1-OH	N-1-OH	N-1-OH	N-1-COOH	N-1-COONH ₄
	含有モル%			0.1	0.5	0.4	1.3	2.5	0.4	0.7
	単量体 (B) 含有モル%	VdF		62.8	63.0	62.4	63.1	66.3	63.5	72.2
		TfE		18.0	18.5	19.7	18.1	20.4	18.1	13.7
HFP			19.1	18.0	17.5	17.5	10.8	18.0	-	
CTFE			-	-	-	-	-	-	-	13.4
DSC 測定 (°C)	Tg		-17.0	-20.8	-17.0	-21.5	-23.0	-17.5	-	-
	Tm		-	-	-	-	-	-	-	80.6
1%熱分解温度(°C)	Td		380	405	369	395	395	395	353	356
	GPC 分子量×10 ⁴ (THF)	Mn		21.4	7.1	21.6	5.1	6.5	9.2	28.5
Mw			50.1	12.7	47.4	8.1	14.5	14.2	78.0	
I R 分析 (cm ⁻¹) (キャストフィルム)	ν 非会合 OH		-	-	-	-	-	-	3580	3490~2630
	ν 会合 OH		3302	3300	3301	3301	3300	3300	~2650	(ν _{NH})
	ν C=O		-	-	-	-	-	-	1770	1669

(134)

実施例 37～42 官能基含有含フッ素単量体 (A) とフッ化ビニリデンを主成分とするモノマー混合物との乳化共重合

実施例 36 の官能基含有含フッ素単量体 (A) の種類と
5 その初期仕込み量および追加仕込み量とその回数、単量体 (B) の混合モノマー組成、開始剤および乳化剤、反応温度および時間のそれぞれを、表 8 に記載した、単量体 (A)、およびその初期仕込み量、追加仕込み量・回数、単量体 (B) のモノマー混合物、開始剤、乳化剤、
10 重合温度時間に変更した以外は実施例 36 と同様な方法により共重合体をえた。

実施例 37～42 でえられた共重合体の組成、熱分析および GPC 測定による分子量の結果を表 9 に示す。

実施例 43 パーフルオロー (9, 9-ジハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネン酸) とテトラフルオロエチレン/パーフルオロ (メチルビニルエーテル) 混合モノマーとの共重合
15

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 6 リットルステンレス製オートクレープに純水 1000 ml と実施例
20 でえられたパーフルオロー (9, 9-ジハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネン酸) (N-1-COOH) 2.0 g と 1, 4-ジヨードパーフルオロブタン ($\text{I-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-I}$) の 1.04 g を入れ、系内を窒素ガスで充分置換し、80℃に
25 加熱した。

つづいて攪拌を行ないながらあらかじめポンペ中で混合調製したテトラフルオロエチレン/パーフルオロ (メ

(135)

チルビニルエーテル) (PMVE) (モル比 63/37) のモノマー混合物を 80℃ で内圧が 8.0 kgf/cm²G になるように圧入した。ついで過硫酸アンモニウム (APS) 0.25 g を純水 5.0 ml にとかした溶液を窒素ガスを用いて圧入して
5 反応を開始した。

重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5 kgf/cm²G まで低下した時点で、前記と同じ TFE/PMVE (モル比 63/37) モノマー混合物で 8.0 kgf/cm²G まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

10 重合開始より混合モノマーが約 200 g 消費した時点、つまり 21 時間目で供給を停止し、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して水性乳濁液をえた。

この水性乳濁液を凍結により凝析させ、凝析物を水洗、乾燥してゴム状重合体 198 g をえた。

15 えられた共重合体の組成は ¹⁹F-NMR、¹H-NMR 分析より TFE/PMVE/N-1-COOH = 59.8/39.8/0.4 (モル%) であった。赤外スペクトルは 1780 cm⁻¹ に -C=O の特性吸収および 2640~3580 cm⁻¹ に -OH の特性吸収が観測された。ガラス転位温度 (T_g) は -
20 3.4℃、1% 熱分解温度 T_d は 359℃ であった。ムーニー粘度 (100℃) は M L₁₊₁₀ = 60 であった。

III. 熱可塑性樹脂組成物に関する具体例。

以下の具体例においては、つぎの試験を行なった。

(1) 引張試験

25 オリエンテック (株) 製テンシロン万能試験機により、ASTM D 638 にしたがひ、type 5 ダンベルを用いて、室温下、クロスヘッドスピード 10 mm/min で測定した。

(136)

(2) 曲げ試験

オリエンテック (株) 製テンシロン万能試験機を用い、J I S K-6911にしたがい、室温下、曲げ速度 2 mm/min で測定した。

5 (3) アイゾット衝撃試験

上島製作所 (株) 製 U-F 衝撃試験機を用い、A S T M D 256 にしたがいのノッチ付アイゾット衝撃強度を測定した。

(4) 荷重たわみ温度

- 10 安田精機製作所 (株) 製ヒートディストーションテスターを用いて J I S K 7207 にしたがいの N 2 気流下、荷重 18.5 kgf/cm²、昇温速度 2 °C/min の条件で測定した。

(5) メルトフローレート

- 15 島津製作所 (株) 製高化式フローテスターを用いて、直径 2 mm、長さ 8 mm のノズルを用い、予熱 5 分間でメルトフローレート (g/10min) を測定した。

(6) 硬度

A S T M D 2240 にしたがいの、Type A デュロメーターを用いて測定した。

20 (7) 成形収縮率

A S T M D 955 にしたがって流れ方向および流れに直角な方向の成形収縮率を測定した。

(8) 線膨張係数

- 25 理学電気 (株) 製 T M A を用いて、荷重 0.16 kgf/cm² で 40~150 °C における線膨張係数を測定した。

参考例 5 官能基を含まない V d F / T F E / H F P 共重合体の合成

パーフルオロー (1, 1, 9, 9-テトラハイドロー

(137)

2, 5-ビストリクルオロメチル-3, 6-ジオキサ-
8-ノネノール) を使用しないこと以外は実施例 36 と同
様な方法によりフッ化ビニリデン/テトラフルオロエチ
レン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体をえた。重合
5 反応は実施例 36 におけるフッ化ビニリデン/テトラフル
オロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン(組成モル比
60/20/20) 混合モノマーが、150 g 消費した時点(5.5
時間)で供給を停止させ未反応モノマーを放出し、実施
例 36 と同様の処理を行ないゴム状の重合体 145 g をえた。

10 えられた重合体の組成は、 ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR
よりフッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン/ヘキ
サフルオロプロピレン=61.3/18.9/19.8モル%であっ
た。GPC 分析(THF 溶媒)による分子量は数平均分
子量で 215000、重量平均分子量 473000 であった。DSC
15 測定によるガラス転移点は -17°C 、また 1% 熱分解温度
は 420°C であった。

実施例 44 ポリフェニレンサルファイド樹脂と官能基含
有含フッ素エラストマーのブレンドによる機械的
強度の改良

20 ポリフェニレンサルファイド樹脂(トーブレン社製の
トーブレン T4) 44.8 g を 300°C に設定した内容積 60cm^3
のブラベンダーミキサーに投入し、回転数 50rpm で 4 分間
溶融させたのち実施例 38 でえられたヒドロキシル基含有
含フッ素エラストマー 15.1 g を加え回転数 100rpm で 6 分
25 間混練した。このばあい、後記する比較例 1 に比べて混
合時のトルク上昇の度合は大きかった。えられた組成物
を 300°C で圧縮成形し、試験片を作製した。えられた試験
片を用いて曲げ試験およびアイゾット衝撃試験を行なっ

(138)

た。結果を表10に示す。

表 10

試験結果		実施例	比較例	
		44	1	2
組成 (重量%)	官能基含有含フッ素ポリマー (D)			
	実施例 38	20	—	—
	熱可塑性樹脂 (E)			
	ポリアリーレンサルファイド	80	80	100
成形物の性質	その他ポリマー (F)			
	参考例 5	—	20	—
	曲げ強度 (kgf/cm ²)	780	570	1150
	曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	38700	35000	37000
	アイゾット衝撃強度 (kgf・cm/cm)	3.4	1.4	1.3

比較例 1

実施例 38 でえられたヒドロキシル基含有含フッ素エラストマーにかえて参考例 5 でえられた官能基を含まない含フッ素エラストマーを用いた以外は実施例 44 と同様の方法により混練成形し試験片を作製した。結果を表 10 に示す。

比較例 2

10 ポリフェニルサルファイド樹脂（実施例 44 と同じもの）を 300℃ で圧縮成形し試験片を作製した。実施例 44 と同様の試験を行なった。結果を表 10 に示す。

表 10 の結果から明らかなようにヒドロキシル基を導入した含フッ素エラストマーをポリフェニレンサルファイ

(139)

ド樹脂にブレンド（実施例44）することにより、官能基を含まない含フッ素エラストマーのブレンド（比較例1）に比べて、機械的特性を著しく低下させないで、より効果的にアイゾット衝撃強度の改良を行うことができる。

5 実施例45 ポリアミド樹脂と官能基含有含フッ素エラストマーのブレンド

ポリアミド12（宇部興産（株）製 UBE ナイロン12 3024B）22.5gを190℃に設定した内容積60cm³のブラベンダーミキサーに投入し回転数10rpmで2分間溶融させたのち回転数50rpmで実施例41でえられたカルボキシル基含有含フッ素エラストマー33.8gを加え回転数100rpmで5分間混練した。えられた組成物を200℃で圧縮成形し、試験片を作製した。結果を表11に示す。

[以下余白]

(140)

表 11

実施例番号 試験結果		45	46	47	48	49	50	51
組成 (重量%)	官能基含有含フッ素 ポリマー (D)							
	実施例18の重合体	—	—	5	10	—	—	—
	実施例22の重合体	—	—	—	—	—	5	10
	実施例26の重合体	—	—	—	—	5	—	—
	実施例41の重合体	60	30	—	—	—	—	—
	熱可塑性樹脂 (E)							
	ポリアミド12	40	70	70	70	70	70	70
	官能基非含有含フッ 素ポリマー (F)							
成形物 の性質	P V d F 1)	—	—	25	20	25	—	—
	E T F E 2)	—	—	—	—	—	25	20
	(引張試験)							
	引張強度 (kgf/cm ²)	166	376	460	430	458	390	360
	引張弾性率 (kgf/cm ²)	3900	7600	10700	12900	9900	10400	11900
	(耐薬品性試験)							
	体積変化率 (%)	—	15.7	10.4	11.3	12.8	10.9	10.4
	強度保持率 ³⁾ (%)	—	102	102	97	88	85	80

1) ダイキン工業 (株) 製 ネフロンVDF VP-800

2) ダイキン工業 (株) 製 ネフロンETFE EP-610

3) [(耐薬品性試験後の引張強度) / (試験前の引張強度)] × 100

比較例 3

実施例41でえたカルボキシル基含有含フッ素ポリマー
のかわりに、官能基を含まないフッ化ビニリデン/テト

(141)

ラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ダイキン工業（株）製 ダイエル G 9 0 2）を用いたこと以外は実施例 45 と同様の方法により混練、成形を行ない試験片を作製した。結果を表 12 に示す。

表 12

比較例番号		3	4	5	6	7	8
試験結果							
組成 (重量%)	熱可塑性樹脂 (D)						
	ポリアミド 12	40	70	70	70	70	100
	官能基非含有含フッ素ポリマー (F)						
	VdF/TFE/HFP 共重合体(含フッ素エラストマー) 1)	60	30	—	—	—	—
	PVdF 2)	—	—	30	—	25	—
成形物の性質	ETFE 3)	—	—	—	30	—	—
	その他						
	アクリル系相溶化剤 4)	—	—	—	—	5	—
	(引張試験)						
	引張強度 (kgf/cm ²)	32	287	453	350	471	416
成形物の性質	引張弾性率 (kgf/cm ²)	640	6600	9600	9400	9300	8000
	(耐薬品性試験)						
	体積変化率 (%)	—	15.8	11.5	14	28	15.8
成形物の性質	強度保持率 5) (%)	—	70	57.2	48.3	53	74

1) ダイキン工業（株）製 ダイエル G902

2) ダイキン工業（株）製 ネフロン VDF VP-800

3) ダイキン工業（株）製 ネフロン ETFE EP-610

4) 東亜合成化学工業（株）製 レゼダ GP300

5) [(耐薬品性試験後の引張強度) / (試験前の引張強度)] × 100

(142)

実施例 45 (表 11) と比較例 3 (表 12) との引張試験の結果を比較して明らかなように、含フッ素ポリマーにカルボキシル基を導入することによりポリアミドとのブレンドにおいて引張強度、引張弾性率の値の大巾なる向上がえられる。

実施例 46 ポリアミド樹脂と官能基含有含フッ素エラストマーのブレンドにより耐薬品の改良

ポリアミド 12 (実施例 45 と同じ) 33.2 g と実施例 41 でえたカルボキシル基含有含フッ素エラストマー 14.2 g を用いること以外は実施例 45 と同様の方法により混練、成形を行ない試験片を作製した。

えられた試験片の引張試験と耐薬品性試験を行なった。

(耐薬品性試験)

J I S - K 6 3 0 に準じて、トルエン / イソオクタン / メタノール = 40 / 40 / 20 (容量 %) 混合溶剤を用いて、50℃で72時間浸漬したのちの体積変化率および強度保持率を測定した。

結果を表 11 に示す。

比較例 4

実施例 41 でえたカルボキシル基含有含フッ素エラストマーに変えて官能基を含まない含フッ素エラストマー (比較例 3 と同じ) を用いた以外は実施例 46 と同様の方法により混練成形を行ない試験片を作製した。結果を表 12 に示す。

実施例 47 ポリアミド樹脂と P V d F のブレンド物への官能基含有含フッ素ポリマーの添加

ポリアミド 12 (実施例 45 と同じ) 32.7 g を 210℃ に設定した内容積 60 cm³ のブレンダーミキサーに投入し回転数

(143)

10rpmで2分間熔融し、P V D F (ダイキン工業(株)製
ネオフロン V D F V P - 8 0 0) 11.7gを加え2分間
混合したのち、回転数を50rpmで実施例18のカルボキシル
基含有含フッ素ポリマー2.3gを加え、回転数100rpm5分
5 間混練した。えられた組成物を210℃で圧縮成形し、試験
片を作製した。結果を表11に示す。

実施例48 ポリアミド樹脂とP V d Fのブレンド物への
官能基含有含フッ素ポリマーの添加

P V d F (実施例47と同じ) 9.3g、実施例18のカルボ
10 キシル基含有含フッ素ポリマー4.7gを用いたこと以外は、
実施例47と同様にして混練、成形を行ない試験片を作製
した。結果を表11に示す。

実施例49 ポリアミド樹脂とP V d Fのブレンド物への
官能基含有含フッ素ポリマーの添加

15 実施例18でえられたカルボキシル基含有含フッ素ポリ
マーにかえて実施例26でえられたグリシジル基含有含フ
ッ素ポリマーを用いたこと以外は実施例47と同様にして
混練成形を行ない試験片をえた。

実施例50 ポリアミド樹脂とE T F Eのブレンド物への
20 官能基含有含フッ素ポリマーの添加

ポリアミド12 (実施例45と同じ) 33.0gを240℃に設
定した内容積60cm³のブレンダーミキサーに投入し、回転
数10rpmで2分間熔融し、E T F E (ダイキン工業(株)
製ネオフロン E T F E E P - 6 1 0) 11.8gを加え2
25 分間混合したのち、回転数50rpmで実施例22でえたカルボ
キシル基含有含フッ素ポリマー2.4gを加え、回転数100rpm
で5分間混練した。

えられた組成物を240℃で圧縮成形し試験片を作製した。

(144)

結果を表11に示す。

実施例51 ポリアミド樹脂とE T F Eのブレンド物への
官能基含有含フッ素ポリマーの添加

5 E T F E (実施例50と同じ) 9.4 g と実施例22でえられたカルボキシ基含有含フッ素ポリマー4.8 g を用いたこと以外は実施例50と同様にして混練成形を行ない、試験片を作製した。結果を表11に示す。

比較例5

10 ポリアミド12 (実施例45と同じ) 32.7 g を210℃に設定したブレンダーミキサーに投入し回転数10rpmで2分間熔融したのちP V d F (実施例47と同じ) 14.0 g を加え回転数100rpmで5分間混練した。実施例47と同様の方法により試験片を作製した。結果を表12に示す。

比較例6

15 ポリアミド12 (実施例45と同じ) 33.0 g を240℃に設定したブレンダーミキサーに投入し回転数10rpmで2分間熔融したのちE T F E (実施例50と同じ) 14.2 g を加え回転数100rpmで5分間混練した。実施例50と同様の方法により試験片を作製した。結果を表12に示す。

20 比較例7

実施例18でえられたカルボキシ基含有含フッ素ポリマーにかえて、エポキシ変成ポリスチレンーアクリルグラフトポリマー系の相溶化剤(東亜合成化学工業(株)製レゼダGP300)を用いたこと以外は実施例47と同様に混練、成形を行ない試験片を作製した。結果を表12に示す。

比較例8

ポリアミド12 (実施例45と同じ) を190℃で圧縮成形

(145)

し、試験片を作製した。結果を表12に示す。

表11の実施例46～51のそれぞれの試験結果から明らか
なようにカルボキシル基含有含フッ素ポリマーまたはグ
リシジル基含有含フッ素ポリマーをポリアミド樹脂にブ
5 レンドすることにより良好な機械的特性と耐薬品性がえ
られている。

とくに官能基を含まない含フッ素ポリマーとポリアミ
ドとのブレンド物（表12の比較例4～6）は、耐薬品性
試験後の引張強度低下が著しく、また、エポキシ変成ポ
10 リスチレンーアクリルグラフトポリマー系の相溶化剤を
添加したもの（比較例7）は初期の引張強度の向上は見
られるが耐薬品性試験後は、著しく強度が低下した。

これに対し、カルボキシル基含有含フッ素ポリマーや
グリシジル基含有含フッ素ポリマーとポリアミドとをブ
15 レンドしたものは、良好な機械的特性を示すとともに、
耐薬品性試験後も良好な引張強度を示した。つまり、官
能基を含フッ素ポリマーに導入することにより、ポリア
ミドとのブレンド物中の含フッ素ポリマーの分散性、界
面接着性を改善した組成物をえられることがわかった。

20 実施例52 液晶ポリエステルとヒドロキシル基含有含フ
ッ素エラストマーのブレンド

液晶ポリエステル（三菱化成（株）製のノバキュレー
トE310）26.0gを200℃に設定した内容積60 m^3 のブラ
ベンダーミキサーに投入し、回転数10rpmで1分30秒間溶
25 融させたのち、回転数50rpmで実施例36でえられたヒドロ
キシ基含有含フッ素エラストマー38.9gを加え回転数100rpm
で5分間混練した。えられた組成物を200℃で圧縮成形し
試験片を作製した。試験片を用いて引張試験を行った。

(146)

結果を表 1 3 に示す。

表 1 3

試験結果	実 施 例					比 較 例		
	52	53	54	55	56	9	10	11
官能基含有含フッ素ポリマー(D)								
実施例 36 の重合体	60	-	30	-	30	-	-	-
実施例 37 の重合体	-	60	-	30	-	-	-	-
熱可塑性樹脂 (E)								
液晶ポリエステル (I) 1)	40	40	70	70	-	40	70	-
液晶ポリエステル (II) 2)	-	-	-	-	70	-	-	70
官能基非含有含フッ素重合体(F) VdF/TFE/HFP 共重合体3) (エラストマー)	-	-	-	-	-	60	30	30
(引張試験)								
引張強度 (kgf/cm ²)	115	151	360	333	692	22.9	215	560
引張弾性率 (kgf/cm ²)	4100	3400	15000	12700	23100	480	9800	17900
切断表面の電子顕微鏡写真	-	-	-	図 2	図 3	-	図 4	図 5

1) 三菱化成 (株) 製 ノバキュレート E310

2) ポリプラスチックス (株) 製 ベクトラ A950

3) ダイキン工業 (株) 製 ダイエル® G902

(147)

実施例 53 液晶ポリエステルとヒドロキシル基含有含フッ素エラストマーのブレンド

実施例 37 でえられたヒドロキシル基含有含フッ素エラストマーを用いたこと以外は実施例 52 と同様の方法により混練成形を行ない試験片を作製した。結果を表 13 に示す。

実施例 54～55 液晶ポリエステルとヒドロキシル基含有含フッ素エラストマーのブレンド

液晶ポリエステル（実施例 52 と同じ）41.1 g と実施例 36（実施例 54）または実施例 37（実施例 55）でえられたヒドロキシル基含有含フッ素エラストマーをそれぞれ 17.6 g 用いること以外は、実施例 52 と同様の方法により混練、成形を行ないそれぞれの組成について試験片を作製した。結果を表 13 に示す。

15 実施例 56 液晶ポリエステルとヒドロキシル基含有含フッ素エラストマーのブレンド

液晶ポリエステル（ポリプラスチック（株）製ベクトラ A 950）42.5 g を用い、実施例 36 でえられたヒドロキシル基含有含フッ素エラストマー 18.2 g を用い 300℃ で混練および圧縮成形すること以外は実施例 54 と同様の方法により混練、成形を行ない試験片を作製した。結果を表 13 に示す。

比較例 9～11

ヒドロキシル基含有含フッ素エラストマーにかえて官能基を含まない含フッ素エラストマー（比較例 3 と同じ）を用いて、比較例 9 は実施例 52 と、比較例 10 は実施例 54 と、比較例 11 は実施例 56 と同様の方法によりそれぞれ混練、成形を行ない試験片を作製した。結果を表 13 に示す。

また、実施例 55、実施例 56、比較例 10 および 比較例 11 でえられた成形品それぞれを液体窒素中で凍結破断しその断面を走査式電子顕微鏡で観察した。その切断表面の拡大写真 (×500) をそれぞれ図 2、図 3、図 4 および図 5 に示す。

つまり表 13 の結果より明らかなようにヒドロキシル基を導入した含フッ素エラストマーを液晶ポリエステルにブレンド (実施例 52～56) することにより、従来の含フッ素エラストマーをブレンドしたばあい (比較例 9～11) に比べて機械的特性 (引張強度・引張弾性率) を大巾に向上させることができる。

また、図 2 と図 4、および図 3 と図 5 のそれぞれの破断面の拡大写真を比較しても明らかなようにヒドロキシル基含有エラストマーを用いた成形体 (図 2、図 3) は、液晶ポリエステルをマトリックスとし含フッ素エラストマーが微細分散している様子が確認できる。

ヒドロキシル基を含フッ素ポリマーに導入することにより液晶ポリエステルと部分的にでも反応が生じ、互いの分散性を向上させ、その結果機械的強度をより効果的に向上させると推測される。

実施例 57 液晶ポリエステルと P V d F とのブレンド物への官能基含有含フッ素ポリマーの添加

液晶ポリエステル (実施例 52 と同じ) 21.7 g を 200℃ に設定した内容積 60 cm³ のブレンダーミキサーに投入し、回転数 10 rpm で 1 分 30 秒間溶融し、P V d F (実施例 47 と同じ) 38.3 g を加え 2 分間混合したのち、回転数を 50 rpm で実施例 17 でえられたヒドロキシル基含有含フッ素ポリマー 3.8 g を加え、回転数 100 rpm、5 分間混練した。えられた

(149)

組成物を粉碎し射出成形機にてシリンダー温度200～250℃金型温度80℃で成形し、試験片を作製した。えられた試験片の引張試験、曲げ試験、メルトフローレートの測定を行なった。結果を表14に示す。

表 14

試験結果		実施例		比較例	
		57	58	12	13
組成 (重量%)	官能基含有含フッ素ポリマー(D)				
	実施例17の重合体	5	—	—	—
	実施例37の重合体	—	5	—	—
	熱可塑性樹脂(E)				
	液晶ポリエステル(I) 1)	35	35	35	35
	官能基非含有含フッ素ポリマー(F)				
組成物の性質	PVdF 2)	60	60	60	65
	VdF/TFE/HFP共重合体3) (エラストマー)	—	—	5	—
	(引張試験)				
	引張強度 (kgf/cm ²)	735	675	642	720
	引張弾性率 (kgf/cm ²)	30400	30200	29000	28400
	(曲げ試験)				
	曲げ強度 (kgf/cm ²)	770	741	476	573
	曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	27500	27500	24300	27300
	メルトフローレート 4) (g/10min)	46.2	52.5	65.6	65.8

1) 三菱化成(株)製 ノバキュレートE310

2) ダイキン工業(株)製 ネオフロンVDF VP-800

3) ダイキン工業(株)製 ダイエルG902

4) 荷重5kgf/cm²、250℃

(150)

実施例 58 液晶ポリエステルと P V d F とのブレンド物
への官能基含有含フッ素ポリマーの添加

液晶ポリエステル（実施例 52 と同じ）24.5 g と P V d F
（実施例 47 と同じ）43.2 g と実施例 37 のヒドロキシル基
5 含有含フッ素ポリマー 4.4 g 用いること以外は実施例 57 と
同様の方法により混練、成形を行ない、試験片を作製し
た。結果を表 14 に示す。

比較例 12

実施例 17 でえられたヒドロキシル基含有含フッ素ポリ
10 マーにかえて、官能基を含まない V d F / T F E / H F P
共重合体（比較例 3 と同じ）を用いたこと以外は実施例
57 と同様の方法により混練、成形し試験片を作製した。
結果を表 14 に示す。

比較例 13

15 液晶ポリエステル（実施例 52 と同じ）24.4 g を 200℃ に
設定したブレンダーミキサーに投入し、回転数 10rpm で 1
分 30 秒間溶解させたのち、回転数 50rpm で P V d F （実施
例 47 と同じ）47.4 g を加え 100rpm で混練した。えられた
組成物を実施例 57 と同様の方法により成形し試験片を作
20 製した。結果を表 14 に示す。

表 14 より明らかなように液晶ポリエステルと P V d F
のブレンド時にヒドロキシル基含有含フッ素ポリマーを
添加することにより、引張弾性率、曲げ特性および成形
性の向上が見られる。

25 液晶ポリエステルと P V d F の単なるブレンド時にお
いても、射出成形時の成形方向に対しては、液晶ポリエ
ステルが配向し P V d F のとくに引張強度などを改善す
ることができるが、分散性、界面接着性が不充分である

(151)

ため、とくに配向と垂直方向の特性、つまり曲げ特性は不十分となる。それに対して、液晶ポリエステルとP V d Fとのブレンドの際、官能基含有含フッ素ポリマーを添加することにより分散性、界面接着性を改善し、引張弾性率や曲げ特性をより向上させることができる。

実施例 59～60 P V d F と液晶ポリエステル (II) とのブレンド時に官能基含有含フッ素ポリマーの添加 P V d F (実施例 47 と同じ) と液晶ポリエステル (実施例 56 と同じ) および実施例 38 でえられたヒドロキシル基含有含フッ素ポリマーを表 15 に示す組成で均一にブレンドしたのち 2 軸押出し機により 280～300℃ で混練および押出しを行ないペレットを作成した。このペレットを用いて射出成形機によりシリンダー温度 240～290℃、金型温度 50℃ で試験片を作成し、引張試験、曲げ試験、荷重たわみ温度の測定を行なった。結果を表 15 に示す。

[以下余白]

(152)

表 15

試験結果		実施例		比較例		
		59	60	14	15	16
組成 (重量%)	官能基含有含フッ素ポリマー(D) 実施例 38 の重合体	3	6	—	—	—
	熱可塑性樹脂 (E) 液晶ポリエステル (II) 1)	20	20	20	20	—
	官能基非含有含フッ素ポリマー(F) PVdF 2)	77	74	77	80	100
	VdF / TFE / HFP 共重合体 3) (エラストマー)	—	—	3	—	—
組成物の性質	(引張試験)					
	引張強度 (kgf/cm ²)	745	766	710	790	720
	引張弾性率 (kgf/cm ²)	27200	27900	25900	26400	11400
	(曲げ試験)					
	曲げ強度 (kgf/cm ²)	770	740	760	780	680
	曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	39300	38300	37700	38500	13700
	荷重たわみ温度 (°C)	150.0	150.4	140.7	130.8	108.0
	メルトフローレート 4) (g/10min)	117	125	108	104	45.2 5) (35.1)

1) ポリプラスチックス (株) 製 ベクトラ A950

2) ダイキン工業 (株) 製 ネフロン VDF VP-800

3) ダイキン工業 (株) 製 ダイエル G902

4) 荷重 5kgf/cm²、300 °C5) () 内は荷重 5kgf/cm²、250 °C での測定値

比較例 14

P V d F (実施例 47 と同じ) と液晶ポリエステル (実施例 56 と同じ) および官能基を含まない V d F / T F E
5 / H F P 共重合体 (比較例 3 と同じ) を表 15 の組成に均

(153)

一にブレンドしたものを用い、実施例59と同様の方法により押出し機で混練し、射出成形により試験片を作製した。結果を表15に示す。

比較例15

- 5 P V d F（実施例47と同じ）、液晶ポリエステル（実施例56）を用い実施例59と同様にして混練、成形し、試験片を作製した。結果を表15に示す。

比較例16

- 10 P V d F（実施例47と同じ）ペレットを用い実施例59と同様の方法により射出成形し試験片をえた。結果を表15に示す。

- 表15の結果よりP V d Fと液晶ポリエステルの混練押出し時にヒドロキシル基含有含フッ素ポリマーを添加することによりその射出成形品は、単にP V d Fと液晶ポ
15 リエステルをブレンドしたものに比べてより効果的にP V d Fの荷重たわみ温度、成形性を改善することができる。

実施例61および比較例17～18 E T F Eと液晶ポリエステル（III）とのブレンド時に官能基含有含フッ素ポリマーの添加

- 20 E T F E（ダイキン工業（株）製ネオフロンE T F E E P - 5 2 1）、液晶ポリエステル（住友化学（株）製スミカスーパー L C P E 7 0 0 0）および実施例32でえられたヒドロキシル基含有含フッ素ポリマーを表16に示す組成でロッキングミキサーを用いて均一にブレ
25 ンドしたのち、2軸押出し機にて280～300℃で混練および押出しをしてペレットを作成した。このペレットを用いて射出成形機によりシリンダー温度280～320℃、金型温度100℃で試験片を作成し、成形収縮率、引張試験、曲

(154)

げ試験、線膨張係数、荷重たわみ温度の測定を行なった。
結果を表16に示す。

表 16

試験結果		実施例	比較例	
		61	17	18
組成 (重量%)	官能基含有含フッ素ポリマー(D) 実施例32の重合体	5	—	—
	熱可塑性樹脂(E) 液晶ポリエステル(III) 1)	20	20	—
	官能基非含有含フッ素ポリマー(F) ETFE 2)	75	80	100
組成物の性質	(成形収縮率)			
	流動方向(%)	0.07	0.15	1.95
	垂直方向(%)	3.60	3.74	3.91
	(引張試験)			
	引張強度 (kgf/cm ²)	360	320	360
	引張弾性率 (kgf/cm ²)	20500	18000	6300
	(曲げ試験)			
	曲げ強度 (kgf/cm ²)	485	472	—
	曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	31400	29600	—
	線膨張係数 (×10 ⁵ /℃) 3)	3.2	3.70	7.14
	荷重たわみ温度 (℃)	118	105	82.2

1) 住友化学(株)製スミカスーパーLCP E7000

2) ダイキン工業(株)製ネオフロンETFE EP-521

3) 40~150℃

(155)

実施例 62～64 および 比較例 19～20 P F A と 液 晶 ポ リ エ
ス テ ル (I V) と の ブ レ ン ド 時 に 官 能 基 含 有 含 フ ッ
素 ポ リ マ ー の 添 加

P F A (ダ イ キ ン 工 業 (株) 製 ネ オ フ ロ ン P F A A P
5 - 2 0 1) 、 液 晶 ポ リ エ ス テ ル (住 友 化 学 (株) 製 ス ミ
カ ス ー パ ー L C P E 6 0 0 0) お よ び 実 施 例 3 4 ま
た は 実 施 例 3 5 で え ら れ た ヒ ド ロ キ シ ル 基 含 有 含 フ ッ 素 ポ
リ マ ー を 、 表 1 7 に 示 す 組 成 で 、 ロ ッ キ ン グ ミ キ サ ー を
用 い て 均 一 に ブ レ ン ド し た の ち 、 2 軸 押 出 し 機 に よ り 3 5 0
1 0 ～ 3 7 0 ℃ で 混 練 、 押 出 し を 行 な い ペ レ ッ ト を 作 成 し た 。 こ
の ペ レ ッ ト を 用 い て 射 出 成 形 機 に よ り シ リ ン ダ ー 温 度 3 4 0
～ 3 6 0 ℃ 、 金 型 温 度 1 9 0 ℃ で 試 験 片 を 作 成 し 、 実 施 例 6 1 と
同 様 の 測 定 を 行 な っ た 。 結 果 を 表 1 7 に 示 す 。

〔以下余白〕

(156)

表 17

		実施例			比較例	
		62	63	64	19	20
組成 (重量%)	官能基含有含フッ素ポリマー(D)					
	実施例 34 の重合体	—	—	10	—	—
	実施例 35 の重合体	2	5	—	—	—
	熱可塑性樹脂 (E)					
	液晶ポリエステル (IV) 1)	30	30	30	30	—
組成物の性質	官能基非含有含フッ素ポリマー(F)					
	PFA 2)	68	65	60	70	100
	(成形収縮率)					
	流動方向 (%)	− 0.37	− 0.38	− 0.38	− 0.34	4.3
	垂直方向 (%)	4.2	4.0	3.4	4.3	4.0
	(引張試験)					
	引張強度 (kgf/cm ²)	535	506	485	470	181
	引張弾性率 (kgf/cm ²)	29200	30600	28600	25200	4100
	(曲げ試験)					
	曲げ強度 (kgf/cm ²)	503	480	478	465	193
	曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	49800	47600	47600	43000	5600
	線膨張係数 (× 10 ⁵ /°C) 3)	2.36	2.26	2.21	2.63	8.91
	荷重たわみ温度 (°C)	247	249	251	235	64

1) 住友化学(株)製スミカスーパーLCP E6000

2) ダイキン工業(株)製ネオフロンPFA AP-201

3) 40~150°C

表16、表17の結果よりETF EやPFAと液晶ポリエステルとのブレンド時、ヒドロキシ基含有含フッ素ポリマーを添加することにより、成形体の機械的特性、寸法

(157)

安定性を改善することができ、とくに線膨張係数、荷重たわみ温度をより効果的に改善することができる。

実施例 65 ヒドロキシシル基含有含フッ素エラストマーと
液晶ポリエステルとの熔融ブレンドによる熱可塑性
5 エラストマー組成物

液晶ポリエステル（実施例 52 と同じ） 8.2 g、実施例 36
でえられたヒドロキシシル基含有含フッ素エラストマー 73.
5 g を用いたこと以外は、実施例 52 と同様にして混練、成
形し、試験片を作製し、引張試験、メルトフロート、硬
10 度（ショア A）の測定を行なった。結果を表 18 に示す。

[以下余白]

(158)

表 18

試験結果		実施例				比較例		
		65	66	67	68	21	22	23
組成物	官能基含有含フッ素ポリマー (D)							
	実施例 36 の重合体	90	-	-	-	-	-	-
	実施例 38 の重合体	-	90	85	80	-	-	-
	熱可塑性樹脂 (E)							
組成物 (重量%)	液晶ポリエステル (I) 1)	10	10	15	20	10	15	20
	官能基非含有含フッ素ポリマー (F)							
	VdF/TFE/HFP 共重合体 2)	-	-	-	-	90	85	80
	(エラストマー)							
組成物の性質	(引張試験) 3)							
	引張強度 (kgf/cm ²)	41.6	51.4	56.4	62.4	(6.3) 4)	(5.7)	(7.5)
	伸び (%)	405	530	390	210	不定 5)	不定	不定
	メルトフローレート 6) (g/10min)	3.56	9.90	20.2	39.1	-	-	-
	硬度 (HsA)	56	55	72	83	40	44	62

1) 三菱化成 (株) 製 ノバキュレート E310

2) ダイキン工業 (株) 製 ダイエル G902

3) クロスヘッドスピード 10mm/min

4) 最大点強度

5) 低応力伸長で破断せず

6) 荷重 20kgf/cm²、250℃

(159)

実施例 66 ヒドロキシル基含有含フッ素エラストマーと
液晶ポリエステルとの熔融ブレンドによる熱可塑
性エラストマー組成物

5 実施例 38 でえられたヒドロキシル基含有含フッ素エラ
ストマーを用いたこと以外は、実施例 65 と同様の方法に
より混練、成形し試験片を作製した。結果を表 18 に示す。

実施例 67 ヒドロキシル基含有含フッ素エラストマーと
液晶ポリエステルとの熔融ブレンドによる熱可塑
性エラストマー組成物

10 液晶ポリエステル（実施例 52 と同じ）10.7 g、実施例
38 でえられたヒドロキシル基含有含フッ素エラストマー
60.6 g を用いる以外は実施例 65 と同様にして混練成形し
試験片を作製した。結果を表 18 に示す。

15 実施例 68 ヒドロキシル基含有含フッ素エラストマーと
液晶ポリエステルとの熔融ブレンドによる熱可塑
性エラストマー組成物

液晶ポリエステル（実施例 52 と同じ）13.9 g、実施例
38 でえられたヒドロキシル基含有含フッ素エラストマー
55.9 g を用いること以外は実施例 65 と同様にして混練成
20 形し、試験片を作製した。結果を表 18 に示す。

比較例 21～23

ヒドロキシル基含有含フッ素エラストマーにかえて官
能基をもたない含フッ素エラストマー（比較例 3 と同じ）
を用いて、比較例 21 は実施例 65 と、比較例 22 は実施例 67
25 と、比較例 23 は実施例 68 とそれぞれ同様の方法により混
練、成形を行ない試験片を作製した。結果を表 18 に示す。

また、実施例 66、67、68 ならびに比較例 22 でえられた
成形品の引張試験における応力－歪曲線を図 6 に示す。

(160)

表18および図6から明らかなように、ヒドロキシル基を導入した含フッ素エラストマーと液晶ポリエステルを特定の組成範囲で熔融ブレンドしたもの（実施例65、66、67、68）は、伸長に対して、高い応力を示し架橋ゴムの物性を有している。さらにヒドロキシル基を導入した含フッ素エラストマーと液晶ポリエステルをブレンドしたものは高温流動性を示すことから熱可塑性エラストマーとしての性質を有している。

また、特定の組成範囲において、組成物中のヒドロキシル基含有含フッ素エラストマーと液晶ポリエステルの組成比を選ぶことにより種々の硬度の熱可塑性エラストマーをうることができる。

これに対して、官能基を含まない含フッ素エラストマーをブレンドしたもの（比較例21、22、23）は未加硫ゴムと液晶ポリエステルの単なるブレンド物であるため、高温における流動性を示しても伸長に対して低応力しか示さず、ゴム弾性をもたない。

実施例69 ポリカーボネートとETFEのブレンド時に官能基含有含フッ素ポリマーの添加

20 ポリカーボネート（帝人化成（株）製パンライトL-1225WP）31.3gを290℃に設定したブラベンダーミキサーに投入し、回転数10rpmで2分間熔融し、ETFE（実施例50と同じ）7.2gを加え2分間混合したのち、回転数50rpmで実施例19のヒドロキシル基含有含フッ素ポリマー1.5gを加え、回転数100rpmで5分間混練した。

えられた組成物を290℃で圧縮成形し試験片を作製し、引張試験および耐溶剤性試験を行なった。

耐溶剤性試験はつぎの方法により行なった。

(161)

(耐溶剤性試験)

試験片をトルエン中に浸漬させ、恒温槽に入れ、25℃
48時間放置した。試験後の成形物の体積変化率を測定した。

5 結果を表19に示す。

表 19

試験結果		実施例	比較例	
		69	24	25
組成 (重量%)	官能基含有含フッ素ポリマー(D) 実施例19の重合体	5	—	—
	熱可塑性樹脂(E) ポリカーボネート	70	70	100
	官能基非含有含フッ素ポリマー ETFE 1)	25	30	0
	(引張試験)			
組成物の性質	引張強度 (kgf/cm ²)	425	419	670
	引張弾性率 (kgf/cm ²)	13300	10700	13100
	(耐溶剤性試験) 2) 体積変化率 (%)	25	47	58

1) ダイキン工業(株)製 ネフロンETFE、EP-610

2) トルエン中 25℃、48時間浸漬試験

比較例 24

ポリカーボネート(実施例69と同じ) 37.6gを290℃に
設定したブラベンダーミキサーに投入し、回転数10rpmで
10 2分間熔融させたのち、回転数50rpmでETFE(実施例
50と同じ) 16.1gを加え回転数100rpmで混練した。実施
例69と同様に試験片を作製した。結果を表19に示す。

(162)

比較例 25

ポリカーボネート（実施例 69 と同じ）を用い実施例 69 と同様の方法により成形し、試験片を作製した。結果を表 19 に示す。

- 5 表 19 の結果より明らかなようにポリカーボネートと E T F E のブレンド時に、ヒドロキシル基含有含フッ素ポリマーを添加することにより、ポリカーボネートと E T F E との単なるブレンド物に比べて機械的特性を低下させずにポリカーボネートの耐溶剤性を効果的に改善することができる。
- 10

実施例 70

- 液晶ポリエステル（実施例 62 と同じ）39.0 g を 370 °C に設定した内容積 60 cm³ のブラベンダーミキサーに投入し、回転数 10 rpm で 3 分間溶融させ、回転数 50 rpm で実施例 35 でえられたヒドロキシル基含有含フッ素ポリマー 39.0 g を加え、さらに回転数 100 rpm で 5 分間混練した。
- 15

- えられた組成物を粉碎し、射出成形機にてシリンダー温度 320 ~ 360 °C、金型温度 190 °C にて試験片を作製し、成形収縮率、引張試験、曲げ試験を行なった。結果を表 20 に示す。
- 20

比較例 26

- ヒドロキシル基含有含フッ素ポリマーにかえて P F A（実施例 62 と同じ）を用いたこと以外は、実施例 70 と同様にして混練、成形を行い、試験片を作製した。結果を表 20 に示す。
- 25

(163)

表 20

試験結果		実施例 70	比較例 26
組成 (重量%)	官能基含有含フッ素ポリマー(D) 実施例 35 の重合体	50	—
	熱可塑性樹脂 (E) 液晶ポリエステル (IV) 1)	50	50
	官能基非含有含フッ素ポリマー(F) PFA 2)	—	50
組成物の性質	(成形収縮率)		
	流動方向 (%)	0.14	0.11
	垂直方向 (%)	2.71	2.43
	(引張試験)		
	引張強度 (kgf/cm ²)	1080	660
	引張弾性率 (kgf/cm ²)	52100	43700
	(曲げ試験)		
	曲げ強度 (kgf/cm ²)	625	365
	曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	42000	46600

1) 住友化学(株)製スミカスーパーLCP E6000

2) ダイキン工業(株)製ネオフロンPFA AP-201

産業上の利用可能性

本発明によりえられる官能基含有含フッ素オレフィン
を重合してえられる官能基含有含フッ素重合体は、種々
5 の耐熱性熱可塑性樹脂とよく親和し均一な分散状態を形成しうる。

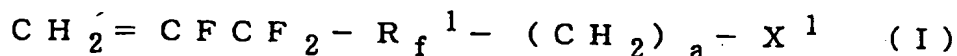
さらに、前記重合体と前記熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物を成形してえられる成形品は、優れた機械的特性、成形性、耐熱性、耐薬品性を有している。

(164)

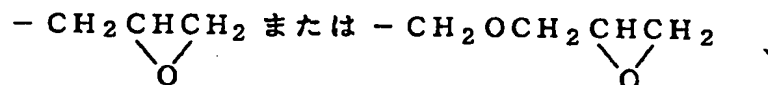
請求の範囲

1. 下記の (A) および (B) の共重合体であって、(A) が 0.01~80モル%、(B) が 20~99.99モル%含有され、数平均分子量が 2000~20,000,000であることを特徴とする含フッ素重合体。

(A) が一般式 (I) :



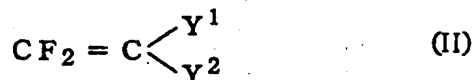
[式中、 X^1 は $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOR}^1$ 、(ここで R^1 は H、炭素数 1~6 のアルキル基、Na、K、Li または NH_4)、



R_f^1 は炭素数 1~40 のフッ素置換されたアルキレン基または $-\text{OR}_f^2-$ (R_f^2 は炭素数 1~40 のフッ素置換されたアルキレン基または炭素数 3~50 のフッ素置換されたエーテル基)、 a は 0 または 1~6 の整数である]

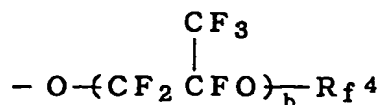
で示される 1 種または 2 種以上の単量体であり、

(B) が一般式 (II) :



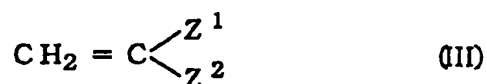
[式中、 Y^1 は F、Cl、H または CF_3 、 Y^2 は F、Cl、H、 R_f^3 (R_f^3 は炭素数 1~10 のパーフルオロアルキル基) または

(165)



(b は 0 または 1 ~ 5 の整数、 R_f^4 は炭素数 1 ~ 6 のパーフルオロアルキル基)] で示される単量体
および一般式 (III) :

5



10

[式中、 Z^1 は F、H、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素数 1 ~ 10 のパーフルオロアルキル基、 Z^2 は H、C1、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または $-(\text{CF}_2)_d-\text{Z}^3$ (d は 1 ~ 10 の整数、 Z^3 は F または H)] で示される単量体

よりなる群から選ばれた 1 種または 2 種以上の単量体である。

15

2. 前記 (A) と (B) の共重合体であって、(A) が 0.01 ~ 30 モル %、(B) が 70 ~ 99.99 モル % 含有される請求の範囲第 1 項記載の含フッ素重合体。

20

3. 請求の範囲第 1 項記載の (A) と (B) と、さらに (C) 共重合可能なエチレン性不飽和化合物の少なくとも 1 種との共重合体であって、(A) が 0.01 ~ 80 モル %、(B) および (C) の合計が 20 ~ 99.99 モル %、数平均分子量 2000 ~ 1,000,000 である含フッ素重合体。

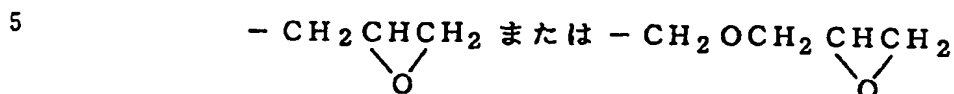
4. 前記 X^1 が $-\text{CH}_2\text{OH}$ である請求の範囲第 1 項記載の含フッ素重合体。

5. 前記 X^1 が $-\text{COOH}$ である請求の範囲第 1 項記載の含フッ素重合体。

(166)

6. 前記 X^1 が $-COOR^1$ でありかつ R^1 が炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である請求の範囲第 1 項記載の含フッ素重合体。

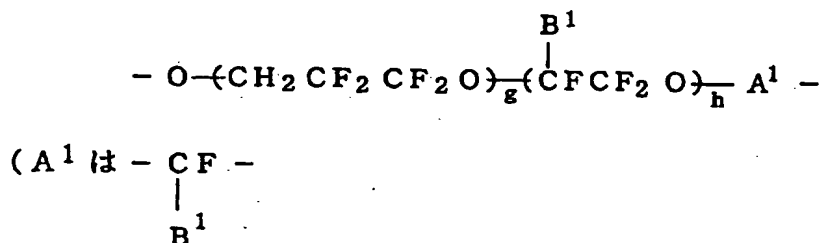
7. 前記 X^1 が



である請求の範囲第 1 項記載の含フッ素重合体。

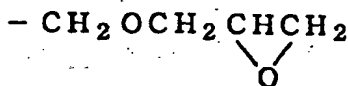
8. 前記 $-R_f^1-$ が $-CF_2-(CF_2CF_2)_e-$ (e は 0 または 1 ~ 10 の整数) である請求の範囲第 1 項記載の含フッ素重合体。

10 9. 前記 $-R_f^1-$ が



または $-CH_2CF_2-$ 、 B^1 は CF_3 または F 、 g は 0 または 1 ~ 5 の整数、 h は 0 または 1 ~ 10 の整数) でありかつ $a = 0$ であって X^1 が $-CH_2OH$ 、 $-COOR^1$ 、

15 (ここで R^1 は H 、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、 Na 、 K 、 Li または NH_4) または



である請求の範囲第 1 項記載の含フッ素重合体。

10. 前記 (B) が、テトラフルオロエチレンもしくはク

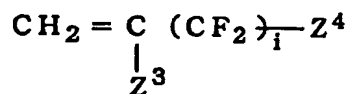
(167)

ロトリフルオロエチレンのいずれか1種のみであるか、またはテトラフルオロエチレンもしくはクロトリフルオロエチレンのいずれかを(B)の単量体合計に対して30モル%以上含み、かつ他の単量体を少なくとも1種以上含む、請求の範囲第1項記載の含フッ素重合体。

11. 前記(B)がフッ化ビニリデン1種のみであるか、またはフッ化ビニリデンを(B)の単量体合計に対して40モル%以上含み、かつ他の単量体を少なくとも1種以上含む請求の範囲第1項記載の含フッ素重合体。

12. 前記(B)がテトラフルオロエチレンのみである請求の範囲第10項記載の含フッ素重合体。

13. 前記(B)がテトラフルオロエチレンまたはクロトリフルオロエチレンのいずれかを必須とし、他の単量体としてフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロペン、ヘキサフルオロイソブテン、パーフルオロビニルエーテル類、



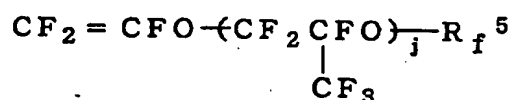
(式中、 Z^3 はHまたはF、 Z^4 はHまたはF、 i は1～10の整数)で示される含フッ素オレフィン、エチレン、プロピレン、1-ブテンおよびイソブテンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む単量体混合物である請求の範囲第10項記載の含フッ素重合体。

14. 前記(B)がフッ化ビニリデンのみである請求の範囲第11項記載の含フッ素重合体。

15. 前記(B)がフッ化ビニリデンを必須とし、他の単

(168)

- 量体としてテトラフルオロエチレン、クロロトリフル
 オロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、ヘキサフル
 オロイソブテンおよびパーフルオロビニルエーテル類
 よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む単量体
 5 混合物である請求の範囲第11項記載の含フッ素重合体。
16. 前記(B)がテトラフルオロエチレンまたはクロロ
 トリフルオロエチレンのいずれかとエチレンとを必須
 成分とする混合物であって、(B)の単量体合計に対
 してテトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオ
 10 ロエチレン30～70モル%、エチレン30～70モル%、そ
 の他の単量体0～15モル%含む請求の範囲第13項記載
 の含フッ素重合体。
17. 前記(B)がテトラフルオロエチレン40～70モル%
 およびプロピレン30～60モル%よりなる単量体混合物、
 15 またはテトラフルオロエチレン40～85モル%および式：



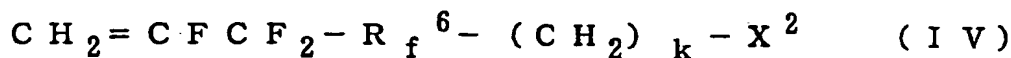
- (式中、jは0または1～5の整数、 R_f^5 は炭素数1
 ～6のパーフルオロアルキル基)で表わされるパーフ
 ルオロビニルエーテル15～60モル%よりなる単量体混
 20 合物である請求の範囲第13項記載の含フッ素重合体。
18. (B)がフッ化ビニリデン70～99モル%およびテト
 ラフルオロエチレン1～30モル%の混合物；フッ化ビ
 ニリデン50～99モル%、テトラフルオロエチレン0～
 30モル%およびクロロトリフルオロエチレン1～20モ
 25 ル%の混合物；またはフッ化ビニリデン60～99モル%、
 テトラフルオロエチレン0～30モル%およびヘキサフ

(169)

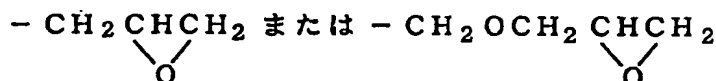
ルオロプロピレン 1～10モル%の混合物である請求の範囲第15項記載の含フッ素重合体。

19. (B) がフッ化ビニリデン 40～90モル%、テトラフルオロエチレン 0～30モル% およびヘキサフルオロプロペン 10～50モル%の混合物である請求の範囲第15項記載の含フッ素重合体。

20. 一般式 (IV) :

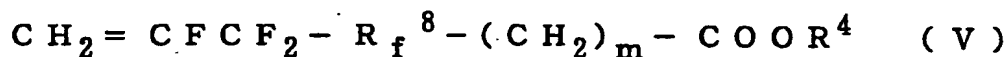


[式中、 X^2 は $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、



R_f^6 は炭素数 1～40のフッ素置換されたアルキレン基または $-\text{OR}_f^7-$ (R_f^7 は炭素数 1～40のフッ素置換された含フッ素アルキレン基または炭素数 3～50のフッ素置換された含フッ素エーテル基)、 k は 0または 1～6の整数である]で示される含フッ素オレフィン。

21. 一般式 (V) :



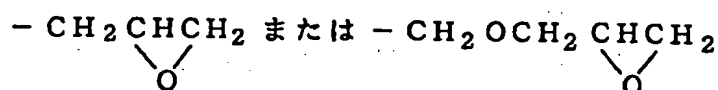
[式中、 R^4 は H、炭素数 1～6のアルキル基、Na、K、Li または NH_4 、 R_f^8 は炭素数 3～40のフッ素置換されたアルキレン基または $-\text{OR}_f^9-$ (R_f^9 は炭素数 2～40のフッ素置換されたアルキレン基または炭素数 3～50のフッ素置換されたエーテル基)、 m は 0または 1～6の整数である]で示される含フッ素オレフィン。

22. 前記 X^2 が $-\text{CH}_2\text{OH}$ である請求の範囲第20項記載

(170)

の含フッ素オレフィン。

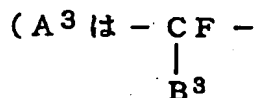
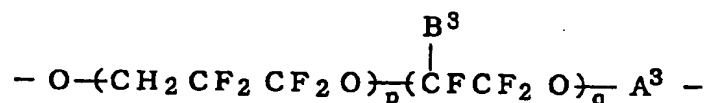
23. 前記 X^2 が



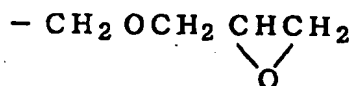
である請求の範囲第20項記載の含フッ素オレフィン。

5 24. 前記 $-R_f^6-$ が $-CF_2-(CF_2CF_2)_n-$ (n は 0 または 1 ~ 10 の整数) である請求の範囲第20項記載の含フッ素オレフィン。

25. 前記 $-R_f^6-$ が



10 または $-CH_2CF_2-$ 、 B^3 は CF_3 または F 、 p は 0 または 1 ~ 5 の整数、 q は 0 または 1 ~ 10 の整数) であり、かつ k が 0 であって X^2 が $-CH_2OH$ または



である請求の範囲第20項記載の含フッ素オレフィン。

15 26. 前記 R^4 が H である請求の範囲第21項記載の含フッ素オレフィン。

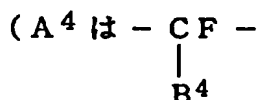
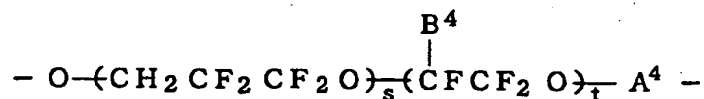
27. 前記 R^4 が NH_4 である請求の範囲第21項記載の含フッ素オレフィン。

28. 前記 $-R_f^8-$ が $-CF_2-(CF_2CF_2)_r-$ (r は

(171)

1 ～ 10 の整数) である請求の範囲第 21 項記載の含フッ素オレフィン。

29. 前記 $-R_f^8-$ が



5 または $-CH_2CF_2-$ 、 B^4 は CF_3 または F 、 s は 0 または 1 ～ 5 の整数、 t は 0 または 1 ～ 10 の整数であり $r = s = 0$ のばあい B^4 は CF_3) であり、かつ m が 0 である請求の範囲第 21 項記載の含フッ素オレフィン。

30. (D) 官能基含有含フッ素ポリマー 0.1 ～ 99 重量%と

10 (E) 150℃以上の結晶融点またはガラス転位温度を有する耐熱性熱可塑性樹脂 1 ～ 99.9 重量%を混合してえられる組成物からなり、該官能基含有含フッ素ポリマー (D) が請求の範囲第 1 項記載の含フッ素重合体よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種である熱可塑性樹脂組成物。

15 31. 前記官能基含有含フッ素ポリマー (D) が請求の範囲第 2 項記載の含フッ素重合体よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求の範囲第 30 項記載の熱可塑性樹脂組成物。

20 32. 前記耐熱性熱可塑性樹脂 (E) が芳香族ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミドおよびポリアリーレンサルファイドよりなる群から選ばれた請求の範囲第 31 項記載の熱可塑性樹脂組成物。

(172)

33. 前記官能基含有含フッ素ポリマー (D) が請求の範囲第4項記載の含フッ素重合体、請求の範囲第6項記載の含フッ素重合体および請求の範囲第7項記載の含フッ素重合体よりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、耐熱性熱可塑性樹脂 (E) が芳香族ポリエステルおよびポリカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第32項記載の熱可塑性樹脂組成物。
34. 前記官能基含有含フッ素ポリマー (D) が請求の範囲第5項記載の含フッ素重合体、および／または請求の範囲第7項記載の含フッ素重合体よりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、耐熱性熱可塑性樹脂 (E) がポリアミドである請求の範囲第32項記載の熱可塑性樹脂組成物。
35. 前記官能基含有含フッ素ポリマー (D) が請求の範囲第4項記載の含フッ素重合体および請求の範囲第7項記載の含フッ素重合体よりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、耐熱性熱可塑性樹脂 (E) がポリアリレンサルファイドである請求の範囲第32項記載の熱可塑性樹脂組成物。
36. 前記芳香族ポリエステルが熔融時に異方性を有する液晶ポリエステルである請求の範囲第33項記載の熱可塑性樹脂組成物。
37. 前記官能基含有含フッ素ポリマー (D) が請求の範囲第16項記載の含フッ素重合体である請求の範囲第33項記載の熱可塑性樹脂組成物。
38. 前記官能基含有含フッ素ポリマー (D) が請求の範囲第14項記載の含フッ素重合体および請求の範囲第18

(173)

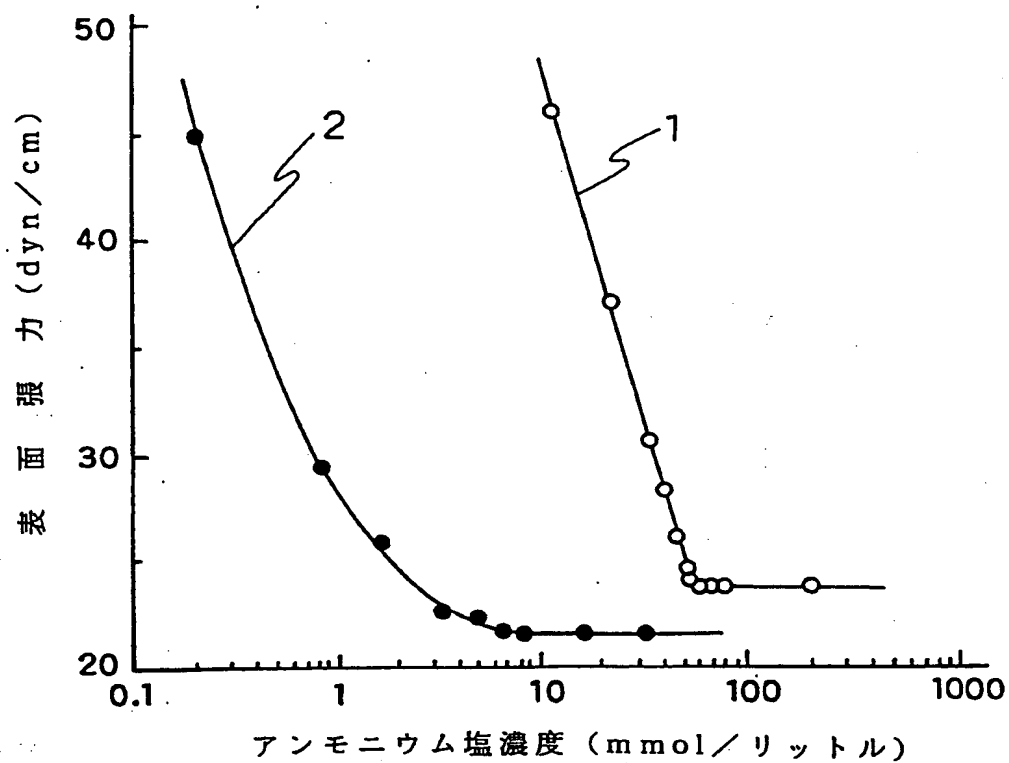
項記載の含フッ素重合体よりなる群から選ばれたものである請求の範囲第33項記載の熱可塑性樹脂組成物。

39. 前記官能基含有含フッ素ポリマー (D) が請求の範囲第17項記載の含フッ素重合体および請求の範囲第19
5 項記載の含フッ素重合体よりなる群から選ばれた含フッ素エラストマーである請求の範囲第33項記載の熱可塑性樹脂組成物。
40. 前記芳香族ポリエステルが液晶ポリエステルである請求の範囲第37項記載の熱可塑性樹脂組成物。
- 10 41. 前記芳香族ポリエステルが液晶ポリエステルである請求の範囲第38項記載の熱可塑性樹脂組成物。
42. 前記芳香族ポリエステルが液晶ポリエステルである請求の範囲第39項記載の熱可塑性樹脂組成物。
43. 前記官能基含有含フッ素ポリマー (D) 50～99.9重量%および耐熱性熱可塑性樹脂0.1～50重量%からなる
15 請求の範囲第42項記載の熱可塑性樹脂組成物。
44. 前記官能基含有含フッ素ポリマー (D) が請求の範囲第16項記載の含フッ素重合体である請求の範囲第34項記載の熱可塑性樹脂組成物。
- 20 45. 前記官能基含有含フッ素ポリマー (D) が請求の範囲第14項記載の含フッ素重合体および請求の範囲第18項記載の含フッ素重合体よりなる群から選ばれたものである請求の範囲第34項記載の熱可塑性樹脂組成物。
46. 前記官能基含有含フッ素ポリマー (D) が請求の範囲第17項記載の含フッ素重合体および請求の範囲第19
25 項記載の含フッ素重合体よりなる群から選ばれた含フッ素エラストマーである請求の範囲第34項記載の熱可塑性樹脂組成物。

(174)

47. 前記官能基含有含フッ素ポリマー (D) が請求の範囲第17項記載の含フッ素重合体および請求の範囲第19項記載の含フッ素重合体よりなる群から選ばれた含フッ素エラストマーである請求の範囲第35項記載の熱可塑性樹脂組成物。
- 5
48. 前記官能基含有含フッ素ポリマー (D) 0.1～40重量%および耐熱性熱可塑性樹脂 (E) 60～99.9重量%からなる請求の範囲第47項記載の熱可塑性樹脂組成物。

FIG. 1



1 実施例 1 1 の表面張力のデータ

2 実施例 1 2 の表面張力のデータ

FIG. 2

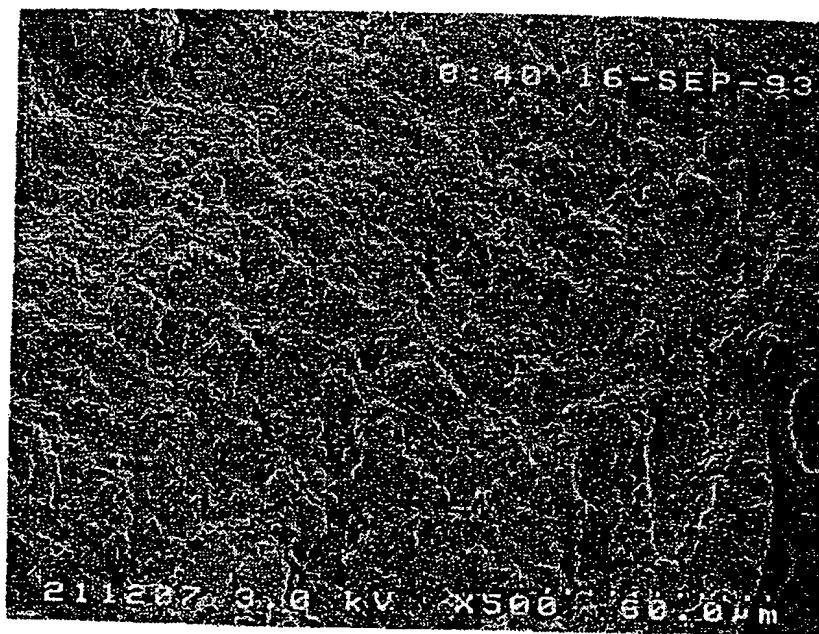


FIG. 3

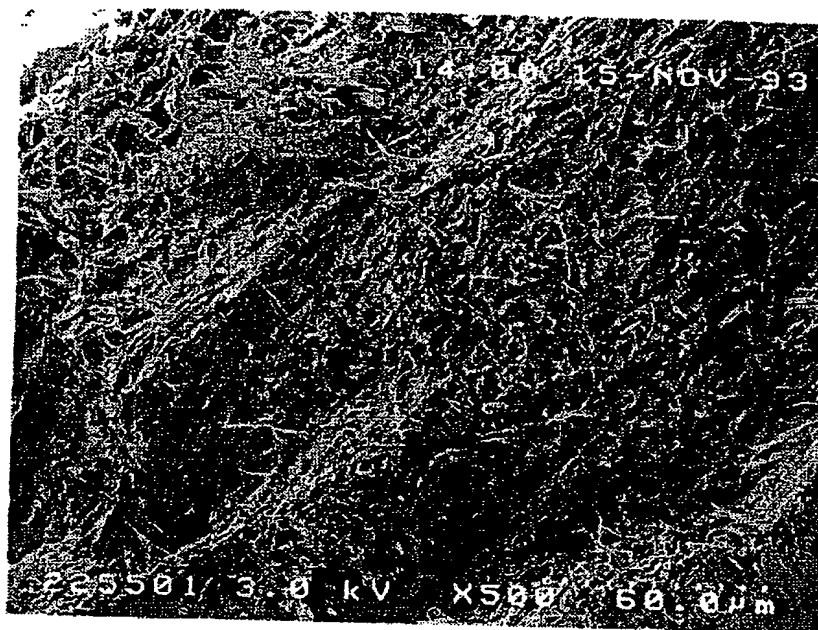


FIG. 4

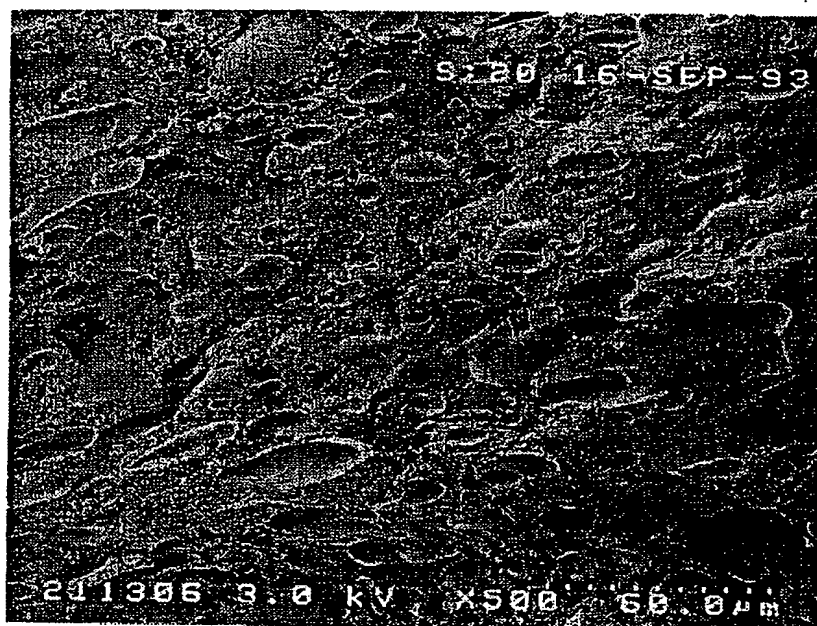


FIG. 5

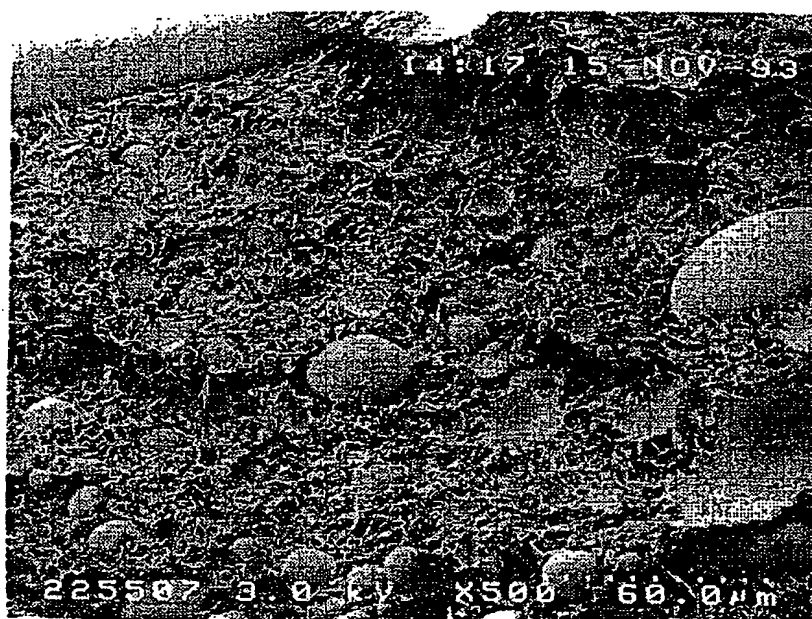
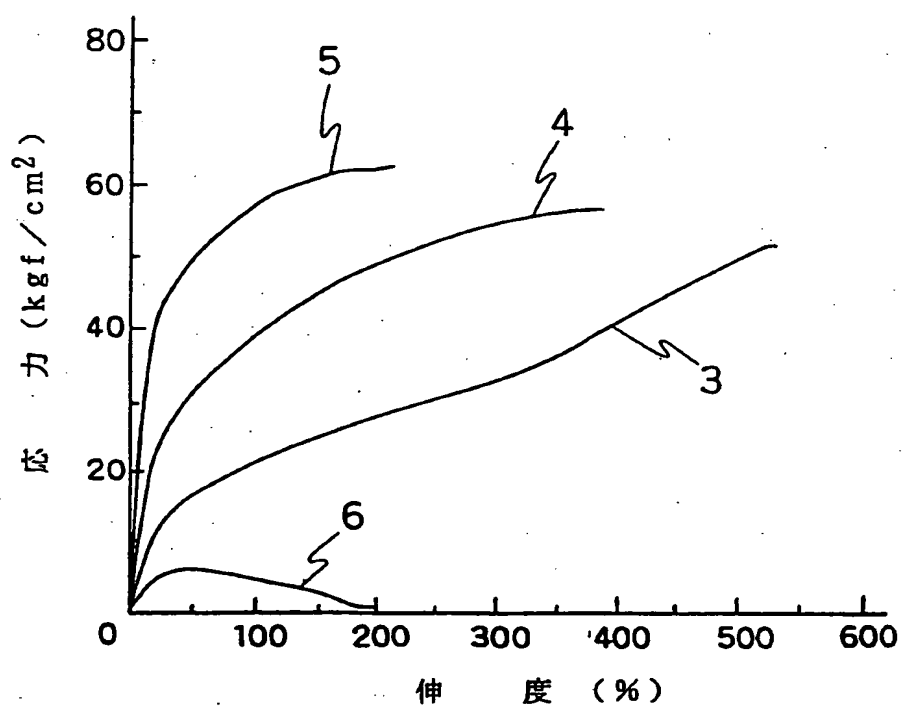


FIG. 6



- 3 実施例 6 6 の応力-歪曲線
- 4 実施例 6 7 の応力-歪曲線
- 5 実施例 6 8 の応力-歪曲線
- 6 比較例 2 2 の応力-歪曲線

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08F214/18, C08F220/04, C08F220/22, C08F216/14,
C08F216/04, C08F210/00, C08L27/12, C08L101/00,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08F214/18-214/28, C08F220/00-220/70, C08F216/00-216/38,
C08F210/00-210/18, C08L27/00-27/24, C08L101/00-101/10,

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2-57085, B2 (Daikin Industries, Ltd.), December 4, 1990 (04. 12. 90), Claim & US, 4544720, A & US, 4581413, A & EP, 135917, B1 & DE, 3469902, B2	1 - 48
A	JP, 63-31487, B2 (Daikin Industries, Ltd.), June 24, 1988 (24. 06. 88), Claim (Family: none)	1 - 48

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

August 21, 1995 (21. 08. 95)

Date of mailing of the international search report

September 5, 1995 (05. 09. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01103

A. (Continuation) CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L67/00, C08L69/00, C08L77/00, C08L81/04, C07C57/52,
C07C69/65, C07C33/42, C07C43/178, C07D303/08, C07D303/22

B. (Continuation) FIELDS SEARCHED

C08L67/00-67/08, C08L69/00, C08L77/00-77/12, C08L81/04,
C07C57/52, C07C69/65, C07C33/42, C07C43/178, C07D303/08,
C07D303/22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C 008F214/18, 008F220/04, 008F220/22, 008F216/14, 008F216/04, 008F210/00,		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C 008F214/18-214/28, 008F220/00-220/70, 008F216/00-216/38, 008F210/00-210/18,		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1995年 日本国公開実用新案公報 1971-1995年 日本国登録実用新案公報 1994-1995年		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2-57085, B2 (ダイキン工業株式会社), 4. 12月. 1990 (04. 12. 90), 特許請求の範囲 & US, 4544720, A & US, 4581413, A&EP, 135917, B1 & DE, 3469902, B2	1-48
A	JP, 63-31487, B2 (ダイキン工業株式会社), 24. 6月. 1988 (24. 06. 88), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-48
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため に引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日
21. 08. 95		05.09.95
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 林 美穂 電話番号 03-3581-1101 内線 3458 4 J 9 1 6 6

第2 ページ A 欄の続き

O08L27/12, O08L101/00, C08L67/00,
C08L69/00, O08L77/00, O08L81/04,
O07C57/52, O07C69/65, O07C33/42,
O07C43/178, O07D303/08, O07D303/22

第2 ページ B 欄の続き

O08L27/00-27/24, O08L101/00-101/10,
O08L67/00-67/08, O08L69/00,
O08L77/00-77/12, O08L81/04, O07C57/52,
O07C69/65, O07C33/42, O07C43/178,
O07D303/08, O07D303/22

THIS PAGE BLANK (USPTO)